

Universität Stuttgart

Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnologie

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik

Masterarbeit

Entwicklung eines modelltheoretischen Simulationsprogramms für oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzellenstacks (SOFC)

Verfasser: Miriam Klein

Studiengang: Verfahrenstechnik

Bearbeitungszeitraum: 01.11.2012 – 30.04.2013

Betreuer Universität Stuttgart: Apl. Prof. Dr.-Ing. Klaus Spindler

Betreuer DLR: Dr. rer. nat. Michael Lang

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist die Erstellung eines Simulationsprogramms zur Vorhersage des Verhaltens von SOFC-Brennstoffzellenstacks in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. Insbesondere wird dabei auf das Verhalten von Stacks bei Temperaturen zwischen 650 °C und 800 °C eingegangen. Das Stackverhalten kann für den Betrieb mit Stickstoff und Wasserstoff als Brenngase und für den Betrieb mit Reformaten aus Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan bestimmt werden.

Das nutzerorientierte Simulationsprogramm wurde mit der Software Matlab erstellt. Der Benutzer kann die physikalischen Parameter wie Temperatur, Gaszusammensetzung und Strombelastung ebenso wie stackspezifische Parameter wie Zellfläche und Anzahl der Ebenen vorgeben.

Zur Simulation des Stackverhaltens ohne Strombelastung werden die offene Zellspannung und der ohmsche Widerstand, Anodenpolarisationswiderstand, Kathodenpolarisationswiderstand und Gaskonzentrationswiderstand berechnet. Bei der Simulation unter Strombelastung kann entweder ein einzelner Betriebspunkt oder eine Stromdichte-Spannungskennlinie ermittelt werden. Neben der Berechnung der Widerstände werden bei Strombelastung zusätzlich die herrschenden Überspannungen, Aktivierungsüberspannung, Anodenkonzentrationsüberspannung und Kathodenkonzentrationsüberspannung berechnet. Im Anschluss an die Simulation erfolgt eine graphischer Abgleich der ermittelten Werte.

Im Simulationsmodell wurde zusätzlich zur reinen Simulation eine Datenbasis bereits vorhandener Messungen hinterlegt. Diese dient dem Abgleich der Simulationswerte mit den Messergebnissen. Die hinterlegten Messergebnisse stammen aus elektrochemischen Impedanzspektroskopien, die mit einem mathematischen Fit ausgewertet wurden. Werden in der Eingabemaske Betriebsparameter ausgewählt, zu denen Messwerte vorhanden sind, erfolgt automatisch eine graphische Ausgabe der reinen Messwerte und ein graphischer Vergleich mit den berechneten Simulationswerten.

Zur Validierung des Simulationsmodells werden in dieser Masterarbeit Simulationswerte bei variierenden Betriebsbedingungen ermittelt und mit Messwerten verglichen. Dabei wird ein Vergleich der Einzelwiderstände, ein Vergleich von Kennlinien und eine Einordnung der Simulationswerte in Eigenschaftsdiagramme vorgenommen. Die gewonnenen Ergebnisse wurden diskutiert und bewertet.

Aufgabenstellung

Entwicklung eines modelltheoretischen Simulationsprogramms für oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstacks (SOFC)

Das Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart arbeitet in enger Zusammenarbeit mit der Industrie an der Entwicklung von oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC, engl. Solide Oxide Fuel Cell) für die stationäre und mobile elektrische Energieversorgung. Hierbei wird in den Brennstoffzellen die chemische Energie von Brenngasen (H_2 , CH_4 , CO , Erdgas) mit Luftsauerstoff direkt in elektrische Energie umgewandelt. Das Kernelement der SOFC besteht aus einem Dreischichtaufbau aus poröser Brenngas-Anode, dichtem Sauerstoff-ionen leitendem ZrO_2 -Elektrolyt und poröser Luft-Kathode. Die dabei ablaufenden elektrochemischen Reaktionen finden bei Temperaturen von ca. 700-800 °C statt und ermöglichen im Vergleich zur konventionellen Energieerzeugung über Verbrennungsprozesse weit höhere Wirkungsgrade. Um technisch nutzbare Spannungen zu erreichen, werden mehrere Zellen mittels Interkonnektorplatten zu einem Stapel oder „Stack“ assembliert.

Im Rahmen der SOFC-Projekte am DLR wurde gemeinsam mit der Industrie ein leichtgewichtiges und kompaktes Stack-Design mit geprägten Interkonnektorkassetten entwickelt. Eine große Herausforderung stellen dabei die Anforderungen an den Stack, wie z.B. geringes Gewicht, kompakte Bauweise, hohe Leistungsdichte, hoher Qualitätsstandard und niedrige Kosten dar. Weiterhin wird eine niedrige Degradation sowohl im stationären als auch im dynamischen Dauerbetrieb gefordert. Um diese Anforderungen zu erfüllen ist es unabdingbar, den heutigen Wissenstand bezüglich der elektrochemischen und thermomechanischen Vorgänge in den SOFC-Kassettenstacks zu erweitern. Zusätzlich gilt es eine modelltheoretische Beschreibung des Betriebsverhaltens von SOFC-Stacks zu entwickeln, um Vorhersagen über das Verhalten bei verschiedenen Betriebsbedingungen treffen zu können.

Im Rahmen der Masterarbeit sollen daher SOFC-Stacks im Hinblick auf diese Anforderungen untersucht und eine modelltheoretische Beschreibung von SOFC-Stacks auf der Basis bereits vorhandener Daten entwickelt werden. Um die modelltheoretische Beschreibung zu validieren, werden die simulierten Ergebnisse mit vorhandenen Daten abgeglichen. Die hierzu notwendigen Arbeiten lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

- Erstellung einer Eingabemaske für den SOFC-Stack und die Betriebsbedingungen.
In dieser Eingabemaske sind die stack- und zellspezifischen Materialien, Strukturen, Schichtdicken sowie die relevanten Betriebsbedingungen einzugeben. Die Maske soll einen anwenderfreundlichen und logischen Aufbau aufweisen.
- Simulation der einzelnen Widerstände einer Stackebene
Um das Verhalten eines SOFC-Stacks während des Betriebs besser verstehen zu können, sollen im ersten Schritt die Einzelwiderstände einer Stackebene theoretisch berechnet werden. Dabei werden folgende Einzelwiderstände behandelt: Ohm'scher Widerstand, anodischer und kathodischer Polarisationswiderstand und brenngasseitiger Gaskonzentrationswiderstand.
- Entwicklung einer modelltheoretischen Beschreibung von Spannungsverlusten
Im Anschluss an die Vorhersage der Einzelwiderstände soll eine Beschreibung der Verlustanteile (Überspannungen) bei verschiedenen Betriebsbedingungen in Abhängigkeit des Stroms entwickelt werden.
- Entwicklung einer modelltheoretischen Beschreibung von Strom-Spannungskennlinien
Dazu soll ein Simulationsprogramm entwickelt werden, mit dem Strom-Spannungskennlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen simuliert werden können.
- Simulation von Ergebnissen mithilfe der entwickelten modelltheoretischen Beschreibungen
Nach der Entwicklung der verschiedenen Simulationswerkzeuge, sollen mithilfe der entwickelten Programme Vorhersagen zum elektrochemischen Verhalten von SOFC-Stacks getroffen werden. Dazu werden sowohl ausgewählte Stackkomponenten als auch wichtige die Betriebsparameter wie z.B. Temperatur und Brenngasvolumenstrom variiert.
- Validierung der modelltheoretischen Beschreibungen
Um die entwickelten Simulationswerkzeuge zu testen und zu validieren, werden die ermittelten Vorhersagen mit der bereits vorhandenen Datenbasis verglichen.
- Auswertung und Diskussion der Ergebnisse
Von besonderem Interesse ist der Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit aktuellen sowie auch mit früher am DLR charakterisierten Stacks. Damit wird das Verständnis der in der SOFC ablaufenden Prozesse vertieft, und es können Handlungsempfehlungen für die weitere Entwicklung der Stacks abgeleitet werden.

Die Ergebnisse der Masterarbeit fließen direkt in das aktuellen SOFC Forschungs- und Entwicklungsprojekt am Institut für Technische Thermodynamik des DLR Stuttgart ein. Aufgrund der engen Zusammenarbeit mit der Industrie kann die Masterarbeit frühestens 3 Jahre nach Fertigstellung der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Sperrvermerk

Diese Masterarbeit enthält vertrauliche Daten folgender Industriepartner:

ElringKlinger AG
Max-Eyth-Straße 2
72581 Dettingen/Erms

CeramTec GmbH
CeramTec-Platz 1–9
73207 Plochingen

Veröffentlichung und Vervielfältigung, auch nur auszugsweise, sind in den ersten fünf Jahren nach dem Erscheinen ohne ausdrückliche Genehmigung der oben aufgeführten Industriepartner nicht gestattet. Diese Masterarbeit ist nur den Referenten sowie Mitgliedern des Prüfungsausschusses zugänglich zu machen.

Stuttgart, 30.04.2013

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit entstand am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Technische Thermodynamik, Abteilung Elektrochemische Energietechnik.

Für die gute Betreuung während meiner Arbeit möchte ich mich insbesondere bei Herrn Dr. rer. nat. Michael Lang herzlich bedanken. Seine Unterstützung, sein Engagement und seine zahlreichen Denkanstöße haben wesentlich zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen.

Für die Hilfe bei Fragen zur Erstellung der Implementierung geht mein Dank an Herrn Moritz Henke. Seine Hilfsbereitschaft und Offenheit für Fragen war mir eine große Hilfe. Des Weiteren möchte mich herzlich bei Frau Caroline Willich bedanken, die mich bei Fragen zum Ablauf von Experimenten und deren theoretischer Beschreibung stets unterstützt hat. Auch die fachlichen Diskussionen über Impedanzspektren und deren Auswertung, die ich mit Frau Amrei Tomaszewski führte, haben mich sehr weitergebracht. Ihr gilt ebenfalls ein herzlicher Dank.

Außerdem bedanke ich mich ebenfalls bei allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik für ihre Unterstützung. Dabei möchte ich mich besonders für die gute Zusammenarbeit mit Herrn Michael Hörlein, Herrn Mike Steilen, und Herrn Sebastian Retih bedanken.

Zum Schluss möchte ich auch meiner Familie für die Geduld und Unterstützung während meines Studiums danken.

Inhalt

Kurzfassung.....	I
Aufgabenstellung	II
Sperrvermerk	V
Danksagung	VI
Inhalt.....	1
Nomenklatur.....	3
Indizes	5
Liste der Abkürzungen	6
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Funktionsweise der Hochtemperaturbrennstoffzelle.....	3
2.2 Funktionsschichten der Hochtemperaturbrennstoffzelle.....	5
2.3 Elektrochemie der Brennstoffzelle	9
2.3.1 Zellspannung	9
2.3.2 Ruheüberspannung.....	11
2.3.3 Aktivierungspolarisation	11
2.3.4 Ohmsche Verluste.....	13
2.3.5 Diffusionspolarisation	13
2.3.6 Differentieller Innenwiderstand einer Brennstoffzelle	14
2.3.7 Leistung einer Brennstoffzelle	15
2.3.8 Brennstoffausnutzungsgrad.....	16
3 Experimentelles.....	18
3.1 Prinzipieller Aufbau.....	18
3.2 Anodensubstratgetragene Zelle (ASC)	20
3.3 Spannungs-Stromdichte-Kennlinien.....	21
3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	22
3.4.1 Darstellung der Impedanz	23
3.4.2 Ersatzschaltbild einer SOFC-Ebene	24
3.4.3 Auswertung und Simulation von Spektren	26
4 Simulationsmodell	28
4.1 Nutzerseitige Programmstruktur	28
4.2 Programmablaufplan	30
4.3 Experimentelle Datenbasis	32
4.4 Berechnung der offenen Zellspannung	34
4.4.1 Berechnung der OCV bei einem Brenngas.....	36

4.4.2	Berechnung der OCV mit Brenngasgemischen	37
4.5	Simulation der Widerstände	38
4.5.1	Ohmscher Widerstand	38
4.5.2	Anodenpolarisationswiderstand	40
4.5.3	Kathodenpolarisationswiderstand	41
4.5.4	Gaskonzentrationswiderstand	41
4.6	Simulation der Überspannungen	41
4.6.1	Aktivierungsüberspannung	42
4.6.2	Anodenseitige Konzentrationsüberspannung	42
4.6.3	Kathodenseitige Konzentrationsüberspannung	44
4.7	Simulation von Kennlinien	45
4.8	Validierung der Simulation	46
4.8.1	Vergleich der offenen Zellspannungen	47
4.8.2	Vergleich der Widerstände bei OCV	48
4.8.3	Vergleich der Widerstände unter Strombelastung	53
4.8.4	Kennlinienvergleich	55
4.8.5	Eigenschaftsdiagramme	56
5	Zusammenfassung	59
6	Ausblick	61
	Literatur- und Quellenverzeichnis	63

Anhang

A.	Implementierte Messergebnisse	71
A.1	Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas:	71
A.2	Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas: .	72
A.3	Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht ohne Brenngasbefeuchtung: .	72
A.4	Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas: ...	73
A.5	Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht ohne Brenngasbefeuchtung: ...	73
B.	Leitfähigkeiten der Werkstoffe für das Schichtmodell	74
C.	Simulationsergebnisse	75
D.	Programmcode des Hauptprogramms	76

Nomenklatur

A:	Aktive Fläche [m ²]
A _i :	Präexponentialkoeffizient [S/m]
A _σ :	Präexponentialkoeffizient [S·K/m]
ASR	engl.: Area Specific Resistance (Flächenspezifischer Widerstand)
C:	Kapazität [F]
c	Ionenkonzentration [mol/l]
c ⁰ _{M+} :	Ausgangskonzentration der Ionen [mol/l]
c ^S _{M+} :	Konzentration an Ionen auf der Elektrodenoberfläche [mol/l]
d _t :	Diffusionslänge [m]
d:	Dicke der Elektroden [m]
D _{M+} :	Diffusionskoeffizient der reagierenden Ionen M ⁺ [m ² /s]
D(T):	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
e:	Eulersche Zahl ≈ 2,718281828459
e ⁻ :	Elementarladung = 1,602·10 ⁻¹⁹ C
E _{Akt} :	Aktivierungsenergie [J/mol]
E _{Akt,A} :	Aktivierungsenergie der Anode [J/mol]
E _{Akt,K} :	Aktivierungsenergie der Kathode [J/mol]
F:	Faraday-Konstante = 96485 C/mol
FU	engl.: Fuel Utilisation (Brennstoffausnutzungsgrad) [mol%]
f:	Frequenz [Hz]
<i>i</i> (ω,t):	komplexer Strom [A]
I:	Gleichstrom [A]
<i>î</i> :	Amplitude des Wechselstroms [A]
i:	Stromdichte [A/cm ²]
i ₀ :	Austauschstromdichte [A/cm ²]
i _{grenz} :	Grenzstromdichte [A/cm ²]
I _{theo,max} :	theoretisch maximaler Strom [A]
k _A :	Vorfaktor Anode [A/m ²]
k _K :	Vorfaktor Kathode [A/m ²]
L _{ML} :	Induktivität der Messleitungen [H]
m:	Arbeitspunkt Bezeichnung
m _A :	Exponent Anode [-]
m _K :	Exponent Kathode [-]
N:	Stoffmenge [mol]
n:	Laufparameter
N _A :	Avogadro Konstante = 6,022·10 ²³ mol ⁻¹

N_{fluss} :	Stoffstrom [mol/s]
n_{Ebenen} :	Anzahl der in Reihe geschalteten Brennstoffzelebene
OCV:	engl.: Open Circuit Voltage (offene Zellspannung) [V]
P:	elektrische Leistung [W]
p:	Druck [Pa]
p_{0,H_2} :	Wasserstoffpartialdruck bei Standardbedingungen [Pa]
p_{0,O_2} :	Sauerstoffpartialdruck bei Standardbedingungen [Pa]
p_{H_2} :	Wasserstoffpartialdruck [Pa]
p_{O_2} :	Sauerstoffpartialdruck [Pa]
p_X :	Partialdruck des jeweiligen Reaktanden [Pa]
Q:	Ladung [C]
R:	universelle Gaskonstante = 8,3144621 J/mol·K
R_{GC} :	differenzieller Gaskonzentrationswiderstand [Ω]
$R_{\text{ges},m}$:	Summe aller differenziellen Widerstände im Arbeitspunkt m [Ω]
R_{ges} :	differenzieller Gesamtwiderstand der Ebene [Ω]
R_{HF} :	hochfrequenter Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
R_i :	differenzielles Summenelement zur Berechnung des differenziellen Gesamtwiderstandes [Ω]
R_D :	Durchtrittswiderstand [Ω]
R_{Diff} :	Diffusionswiderstand [Ω]
R_{Kontakt} :	Kontaktwiderstand [Ω]
R_{LF} :	niedersfrequenter Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
$R_p(A)$:	flächenspezifischer Polarisationswiderstand der Anode [$\Omega \cdot \text{m}^2$]
$R_p(K)$:	flächenspezifischer Polarisationswiderstand der Kathode [$\Omega \cdot \text{m}^2$]
$R_{p,A}$:	differentieller Polarisationswiderstand der Anode [Ω]
$R_{p,K}$:	differentieller Polarisationswiderstand der Kathode [Ω]
$R_{\text{Nicht}\Omega}$:	Nichtohmscher Gesamtwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
$R_{v,m}(i_m)$:	differentieller Widerstand des Elements v im Arbeitspunkt i_m [Ω]
$R_{\Omega,ZS}$:	ohmscher Widerstand der Zellschichten [Ω]
R_{Ω} :	ohmscher Gesamtwiderstand der Ebene [Ω]
t:	Zeit [s]
T:	absolute Temperatur [K]
$U(p,T)$:	Spannung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [V]
$\underline{u}(\omega,t)$:	komplexe Spannung [V]
\hat{u} :	Amplitude der Wechselspannung [V]
U^0 :	theoretisch maximal erreichbare Zellspannung bei Standardbedingungen [V]
$U_{\text{rev}} = U_{\text{th}}$:	reversible Zellspannung [V]

$U_{\text{Ebene},m}$:	Zell- oder Ebenenspannung im Arbeitspunkt m [V]
V :	Volumen [l]
v :	Zellkomponente: Anode, Kathode, Gaskonzentration oder ohmscher Anteil
\dot{V}_{BG} :	Brenngasfluss [NLPM]
x :	Eindringtiefe in die Elektroden [m]
z :	Anzahl ausgetauschter Elektronen
\underline{Z} :	Impedanz (komplexer Wechselstromwiderstand) [Ω]
$\underline{Z}_{\text{CPE}}$:	Impedanz des CPE [Ω]
$\underline{Z}_{\text{ML}}$:	Induktive Impedanz der Messleitungen [Ω]
α :	Durchtrittsfaktor
δ :	Dicke der Diffusionsschicht [m]
ΔG^0 :	freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen [J/mol]
ΔH^0 :	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen [J/mol]
ΔS^0 :	Reaktionsentropie bei Standardbedingungen [J/ mol·K]
$\Delta U_{\text{ges},m}$:	gesamter Spannungsverluste in der Zelle im Arbeitspunkt m [V]
$\Delta U_{v,m}$:	Spannungsverlust im Arbeitspunkt m am Element v [V]
η_0 :	Ruheüberspannung [V]
$\eta_{D,i}$:	Aktivierungspolarisation [V] (Durchtrittsüberspannung an den Elektroden)
η_{Ω} :	ohmscher Spannungsabfall [V]
σ :	Leitfähigkeit [S/m]
σ_e :	elektronische Leitfähigkeit [S/m]
σ_{ion} :	ionische Leitfähigkeit [S/m]
σ_{korr} :	korrigierte Leitfähigkeit [S/m]
φ :	Phasenverschiebung [$^\circ$]
ω :	Kreisfrequenz = $2 \cdot \pi \cdot f$ [1/s]
ω_0 :	Kreisfrequenz bei 1000 Hz = $2 \cdot \pi \cdot 1000$ [1/s]

Indizes

A:	Anode
BG	Brenngas
K:	Kathode
GC:	engl.: Gas Concentration (Gaskonzentration)
CPE:	engl.: Constant Phase Element (Konstantes Phasenelement)
rev:	reversibel
ges:	gesamt

s	engl.: surface (Oberfläche)
HF:	engl.: high frequency (hochfrequent)
LF:	engl.: low frequency (niederfrequent)

Liste der Abkürzungen

AFC:	engl.: Alcaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle)
AKP	Anodenkontaktpaste
APU:	engl.: Auxiliary Power Unit (Zusatzenergieversorgungseinheit)
ASC:	engl.: Anode Supported Cell (Anodensubstrat getragene Zelle)
ASR:	engl.: Area Specific Resistance (flächenspezifischer Widerstand)
BG:	Brenngas
CSC:	engl.: Cathode Supported Cell (Kathodensubstrat getragene Zellen)
DLR:	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
DMFC:	engl.: Direct Methanol Fuel Cell (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle)
EIS:	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESC:	engl. Electrolyte Supported Cell (Elektrolyt getragene Zelle)
FU:	engl.: Fuel Utilisation (Brennstoffausnutzungsgrad)
GC:	engl.: Gas Concentration (Gaskonzentration)
KKP	Kathodenkontaktpaste
LSCF:	mit Strontium- und Kobalt-dotiertes Lanthanferrit
LSM:	mit Strontium dotiertes Lanthanmanganit
MCFC:	engl.: Molten Carbonate Fuel Cell (Karbonatschmelz-Brennstoffzelle)
MSC:	engl.: Metal Substrate Supported Cell (Metallsubstrat getragene Zelle)
NLPM:	Normliter pro Minute
OCV:	engl.: Open Circuit Voltage (offene Zellspannung)
OG:	Oxidgas
PAFC:	engl.: Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsaure Brennstoffzelle)
PEFC:	engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell (Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle)
REM:	Rasterelektronenmikroskop
RT:	Raumtemperatur
SOFC:	engl.: Solid Oxide Fuel Cell (Festoxidbrennstoffzelle)
YSZ:	engl.: Ytria-stabilized Zirconia (Yttriumdioxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid)
ZAFC	engl.: Zinc Air Fuel Cell (Zink-Luft-Brennstoffzelle)

1 Einleitung

Die steigende Belastung der Umwelt durch den hohen Kohlenstoffdioxidausstoß und die damit verbundene Erderwärmung ebenso wie die zunehmende Verknappung fossiler Brennstoffe machen die Entwicklung und Untersuchung alternativer Energiewandlungsmöglichkeiten notwendig. Um die Erderwärmung auf maximal 1,5 bis 2,5 °C zu begrenzen, sollen die Treibhausgasemissionen weltweit bis 2050 halbiert werden [1]. Vor diesem Hintergrund ist die direkte Wandlung chemischer Energie in elektrische Energie von großem Interesse, wie zum Beispiel die unmittelbare Bereitstellung von elektrischer Energie aus gasförmigen Brennstoffen, wie sie in der Brennstoffzelle stattfindet.

Die Technologie der Brennstoffzelle zeichnet sich durch hohe Wirkungsgrade, eine große Energieeffizienz und niedrige Emissionen aus. Die Brennstoffzelle hat bereits jetzt ein breites Anwendungsgebiet, darunter die effiziente Bordversorgung im Automobilbau und die Kraft-Wärme-Kopplung in stationären Kraftwerken. Bei den genannten Einsatzgebieten eignet sich eine oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Dieser Brennstoffzellentyp wird bei hohen Temperaturen betrieben (650 °C bis 800 °C); er kann mit einer Vielzahl verschiedener Brenngase betrieben werden.

Dennoch gibt es weiteren Entwicklungsbedarf bei der SOFC-Brennstoffzelle. Um die Betriebsbedingungen der SOFC-Brennstoffzelle weiter optimieren zu können, müssen die ablaufenden Prozesse besser verstanden werden. Ein tiefergehendes Verständnis und eine mathematische Beschreibung der ablaufenden Prozesse erlauben die Vorhersage des Stackverhaltens bei definierten Betriebsbedingungen.

In der vorliegenden Masterarbeit werden das Simulationsprogramm und seine Anwendung beschrieben, das das Stackverhalten bei vom Nutzer vorgegebenen Betriebsbedingungen ermittelt. Dabei werden in Abhängigkeit vom Betriebsverhalten die Widerstände und Überspannungen in der Brennstoffzelle berechnet. Neben der Ermittlung des Verhaltens an einzelnen Betriebspunkten ist auch die Simulation von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien möglich.

Neben der theoretischen Berechnung des Betriebsverhaltens der SOFC-Brennstoffzellenstacks werden auch die vorhandenen Messergebnisse der in den letzten Jahren untersuchten Stacks genutzt. Innerhalb des Simulationsmodells ist eine Datenbasis implementiert. Diese enthält Messergebnisse, die mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelt wurden. Die Messungen wurden bei variierenden Temperaturen und Gas-

strömen vorgenommen. Es sind Messergebnisse sowohl für SOFC-Brennstoffzellenstacks mit LSCF-Kathoden mit und ohne Chromabdampfsperrschicht als auch für Brennstoffzellenstacks mit LSM-Kathode implementiert.

Werden vom Nutzer Betriebsbedingungen gewählt, zu denen Messergebnisse vorliegen, nimmt das Programm automatisch einen graphischen Vergleich der Werte vor. Somit kann die Qualität der Simulation direkt beurteilt werden. Das Simulationsmodell ermöglicht den Vergleich von Theorie und Praxis.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie erläutert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Funktionsweise der SOFC-Brennstoffzellen, deren Aufbau und den ablaufenden chemischen und physikalischen Prozessen.

2.1 Funktionsweise der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen arbeiten wie gewöhnliche galvanische Zellen wobei jedoch die Reaktanden von außen zugeführt werden. Sie wandeln die chemische Energie aus flüssigen und gasförmigen Brennstoffen direkt in elektrische Energie um. Die an der Brennstoffzelle ablaufende Reaktion wird auch als „kalte Verbrennung“ bezeichnet. Sie zeichnet sich durch hohe Wirkungsgrade und niedrige Emissionen aus.

Die prinzipielle Wirkungsweise von Brennstoffzellen ist, dass der zugeführte Brennstoff (u.a. Wasserstoff, Methan, Reformate) an der Anode unter Elektronenabgabe oxidiert wird. Gleichzeitig wird an der Kathode das zugeführte Oxidationsmittel (Luft, Sauerstoff) unter Elektronenaufnahme reduziert. Die freiwerdende Reaktionsenergie wird als elektrische Energie gewonnen.

Oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzellen haben einen Dreischichtaufbau, der für Brennstoffzellen typisch ist. Dieser besteht aus einer porösen Kathode, einem gasdichten Elektrolyten und einer porösen Anode. Der prinzipielle Aufbau einer SOFC-Brennstoffzelle mit den ablaufenden Reaktionen ist in Abbildung 1 gezeigt.

Der im kathodenseitig zugeführten Oxidgas enthaltene Sauerstoff wird an der Kathode dissoziiert und durch die Aufnahme von zwei Elektronen zu O^{2-} reduziert. Die entstandenen Sauerstoffionen werden aufgrund des herrschenden Konzentrationsgefälles durch den ionenleitenden Elektrolyten zur Anode transportiert. Der Ionentransport erfolgt über O^{2-} -Leerstellen im Elektrolyt-Gitter. An der Anode erfolgt die Oxidation des zugeführten Wasserstoffs zu H^+ -Ionen, die mit den O^{2-} -Ionen zu Wasser reagieren. Die bei der Reaktion freiwerdenden Elektronen fließen über den Verbraucher zur Kathode zurück.

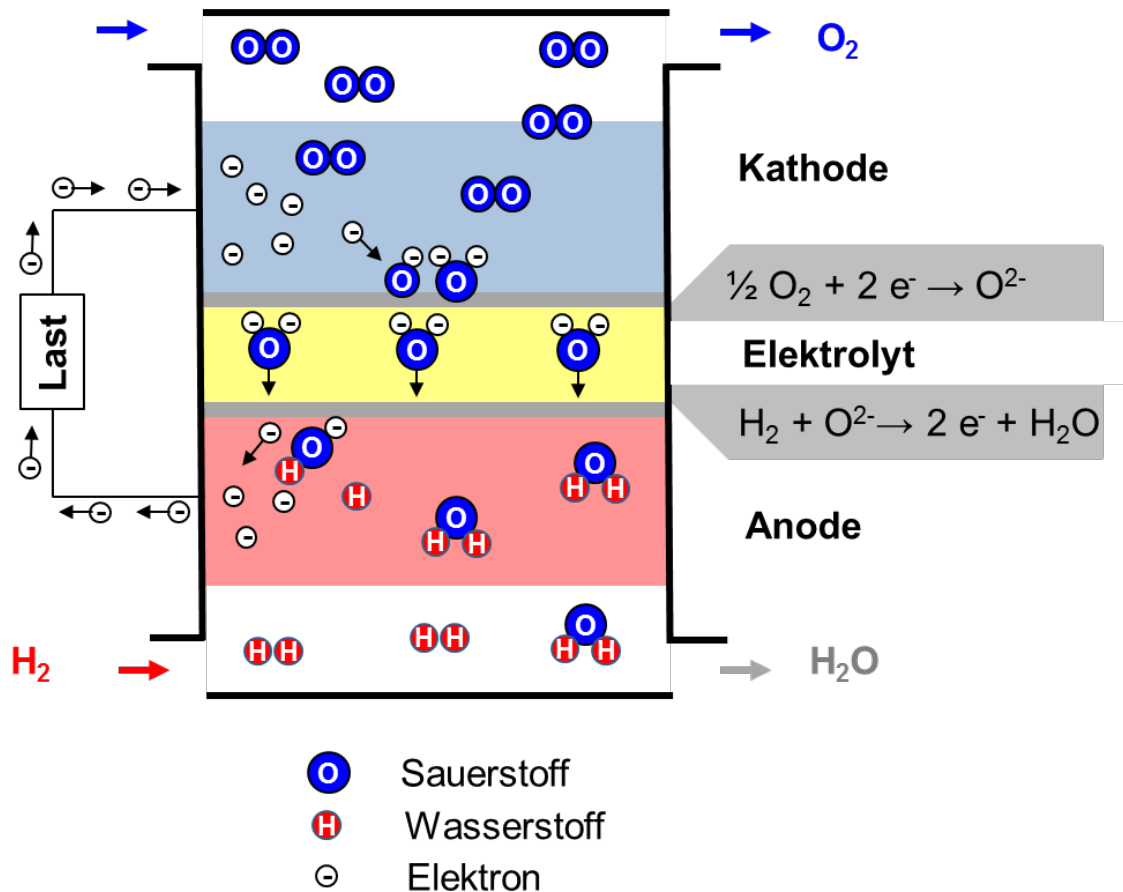
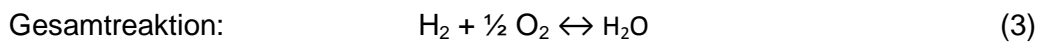
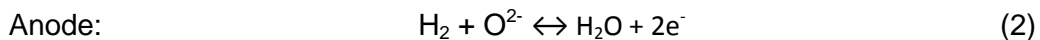
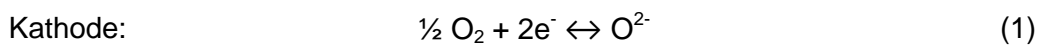


Abbildung 1: Funktionsbild einer SOFC-Brennstoffzelle und schematische Darstellung des Dreischichtaufbaus aus Kathode, Elektrolyt und Anode

Die in der SOFC-Brennstoffzelle ablaufende Gesamtreaktion beim Betrieb mit Wasserstoff (Gl. (3)) setzt sich aus den an der Kathode (Gl. (1)) und an der Anode (Gl. (2)) ablaufenden Reaktionen zusammen.



Die freie Enthalpie der Gesamtreaktion bei Standardbedingungen ist $\Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ/mol}$.

Mit den für die SOFC-Brennstoffzelle üblichen Brenngasen Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Mehtan lassen sich maximale Zellspannungen von ca. 0,95 bis 1,1 V erreichen. Um höhere Spannungen zu erreichen, werden mehrere Einzelzellen mit sog. Interkonnektoren in Reihe geschaltet.

Um einen ungehinderten Transport des Brenn- bzw. Oxidgases und Abtransport des entstehenden Wasserdampfes zu gewährleisten, ist eine hohe Porosität der Elektroden erforderlich [1], [2]. Zusätzlich müssen beide Elektroden in ihrer jeweiligen Reaktionsumgebung chemisch, thermisch sowie mechanisch stabil sein und eine an den Elektrolyten angepasste thermische Ausdehnung haben.

Anders als bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen werden an die in der SOFC-Brennstoffzelle verwendeten Materialien hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen insbesondere hochtemperaturbeständig und chemisch stabil sein. Gegenüber Niedertemperatur-Brennstoffzellen haben SOFC-Brennstoffzellen jedoch den Vorteil, dass aufgrund hoher Prozesstemperaturen auch kostengünstigere Brenngase wie Methan, Erdgas oder verschiedene Reformate eingesetzt werden können. Die SOFC-Brennstoffzelle toleriert beim Betrieb hohe Anteile an Verunreinigungen im Brenngas [2].

2.2 Funktionsschichten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Die SOFC-Brennstoffzelle setzt sich aus verschiedenen Funktionsschichten zusammen. Ihr Aufbau und ihre Funktionsweise werden im folgenden Kapitel erläutert.

Trägersubstrat

Das Trägersubstrat ist zum mechanischen Aufbau der Zelle und zur Stabilisierung während des Betriebs notwendig. Je nach Trägermaterial werden verschiedene Herstellungskonzepte unterschieden. Beim ESC-Konzept (engl.: Electrolyte Supported Cell) fungiert der Elektrolyt, bei ASC-Zellen (engl.: Anode Supported Cell) bzw. CSC-Zellen (engl. Cathode Supported Cell) das Anoden- bzw. Kathodensubstrat als Trägermaterial. Das MSC-Konzept (engl.: Metalsubstrate Supported Cell) nutzt ein Metallsubstrat als Trägermaterial.

Die hohen Prozesstemperaturen der SOFC-Brennstoffzellen stellen hohe Anforderungen an das verwendete Trägermaterial. Um thermomechanische Spannungen und Risse zu vermeiden, wird der Wärmeausdehnungskoeffizient des Trägermaterials dem des Elektrolyten angepasst. Zur Vergrößerung der Reaktionsoberfläche und zur Gewährleistung einer hohen elektronischen Leitfähigkeit, muss das Trägersubstrat eine große und poröse Oberfläche aufweisen und dennoch muss eine ausreichende Stabilität der Zelle gewährleistet sein.

Anode

An der Anode müssen ausreichend viele Reaktionszentren für die Oxidation des Wasserstoffs bereitgestellt werden. Weiterhin müssen die Prozess- und Produktgase möglichst

ungehindert an- und abtransportiert und die freiwerdenden Elektronen abgeleitet werden. Hohe Porosität und elektronische Leitfähigkeit sind dafür notwendig.

Der derzeit oft verwendete Werkstoff für Anoden ist ein Gemisch aus Yttriumdioxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (engl.: Ytria-stabilised Zirconia, YSZ) und Nickel, einem sogenannten Cermet (engl.: Ceramic-Metal). Bei diesem Werkstoff wird die elektronische Leitfähigkeit einzig durch die Nickelphase gewährleistet. Ausgangsstoff für die Nickelphase ist Nickeloxid, das bei den herrschenden hohen Prozesstemperaturen zu Nickel reduziert wird. Die Nickelreduktion hat eine Volumenverringering zur Folge, die die notwendige Porosität der Anode gewährleistet werden kann.

Der Zusatz von YSZ zum Anodenwerkstoff dient zur Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten an den Elektrolyten, zur Stabilisierung des porösen Nickel-Gefüges und zur Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze [2], [3]. Abbildung 2 zeigt schematisch eine solche Anode. Vergrößert dargestellt ist der für die Reaktion notwendige Bereich der Dreiphasengrenze. Diese wird von Brenngas, Anode und Elektrolyt gebildet, an ihr läuft die Wasserstoffoxidation ab. Der Wasserstoff wird dabei zunächst am Nickel adsorbiert und unter Abgabe von Elektronen oxidiert. Anschließend reagiert er unter Hydroxidbildung am YSZ zu Wasser ab [3].

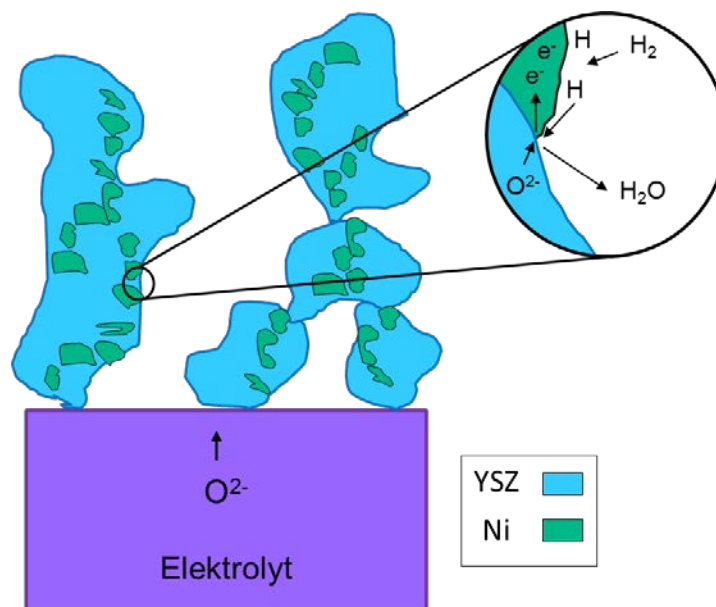


Abbildung 2: Transportprozesse in einer Ni/YSZ-Anode [4]

Elektrolyt

Die Hauptaufgabe des Elektrolyten ist der Transport der O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode und die gasdichte Abtrennung der beiden Elektrodenräume zueinander.

Die an den Elektrolyten gestellten Anforderungen sind hohe Ionenleitfähigkeit, hohe Festigkeit und Bruchzähigkeit sowie gute chemische Beständigkeit in reduzierender und in oxidierender Gasatmosphäre. Der Elektrolyt ist eine Grundkomponente der SOFC-Brennstoffzelle, an ihn müssen die anderen Zellkomponenten thermisch angepasst werden.

Der Elektrolyt einer SOFC-Brennstoffzelle besteht aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid ($ZrO_2 + Y_2O_3$, YSZ), einem festen keramischen Werkstoff. Reines Zirkoniumdioxid unterliegt beim Aufheizen und Abkühlen teilweise starken Volumenänderungen, die durch Phasenumwandlungen bedingt sind. Die Zugabe von Yttriumoxid dient zur Stabilisierung der kubischen Phase und zur Vermeidung von Rissbildung. Um die kubische Phase zu stabilisieren, ist ein Mindestgehalt von 8 mol% Yttriumoxid notwendig. Zusätzlich werden durch die Zugabe von Yttriumoxid Sauerstoffionenleerstellen im Gitter erzeugt, die die ionische Leitfähigkeit ermöglichen.

Die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit σ_{ion} kann mithilfe der Arrhenius-Beziehung (Gl. (4)) berechnet werden. Die ionische Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional zur Temperatur und nimmt mit steigender Temperatur zu [3], [5].

$$\sigma_{ion} = \frac{A_{\sigma}}{T} \cdot e^{\left(\frac{E_{Akt}}{R \cdot T}\right)} \quad (4)$$

σ_{ion} :	ionische Leitfähigkeit [S/m]
A:	Präexponentialfaktor = 85000 S K/m [6]
T:	absolute Temperatur [K]
E_{Akt} :	Aktivierungsenergie ≈ 76 kJ/mol [7]
R:	allgemeine Gaskonstante = 8.314472 J/mol K

Kathode

Die Aufgabe der Kathode ist die Bereitstellung von Reaktionszentren für die Reduktion des zugeführten Sauerstoffs zu O^{2-} -Ionen sowie die Zufuhr von Elektronen.

Wenn als Kathodenmaterial ein rein elektronenleitender Werkstoff eingesetzt wird, beschränken sich die elektrochemischen Reaktionen auf die Dreiphasengrenze (siehe Abbildung 3 links)

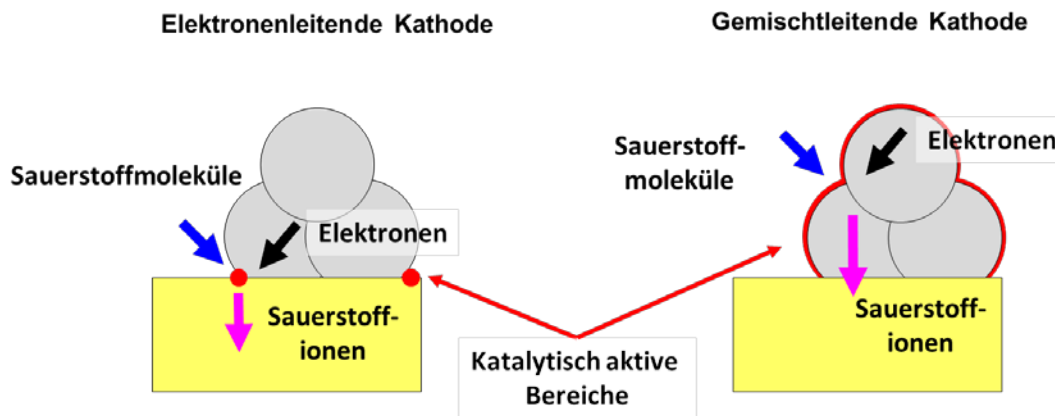


Abbildung 3: Reaktionszentren an elektronenleitenden und gemischtleitenden Kathoden [8]

Wird ein sowohl elektronisch wie auch O^{2-} -Ionen leitendes Kathodenmaterial eingesetzt, kann der Reaktionsbereich auf die vollständige Zweiphasengrenze ausgedehnt werden (siehe Abbildung 3 rechts). Rein elektronenleitende Kathoden verfügen über eine geringere Menge katalytisch aktiver Bereiche und somit über eine geringere Leistungsfähigkeit. Daher sollte das Kathodenmaterial eine möglichst hohe elektronische wie auch ionische Leitfähigkeit haben.

Die stark oxidierenden Bedingungen und die geforderte Kompatibilität mit dem Elektrolyten lassen nur Edelmetalle oder gemischtleitende Oxide als Kathodenmaterialien zu. Dabei haben sich gemischtleitende Perowskite bewährt [9].

Ein häufig eingesetztes Kathodenmaterial ist Lanthanmanganit ($LaMnO_3$). Dieses wird zur Stabilisierung des Kristallgitters und zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Strontium (Sr) zu $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$ dotiert [9]. LSM-Kathoden weisen eine gute Elektronenleitfähigkeit auf, ihre O^{2-} -Ionenleitfähigkeit ist jedoch gering. Der Transport des Sauerstoffs an die aktive Dreiphasengrenze ist beeinträchtigt. Zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit wird daher noch YSZ zugegeben.

Ein alternatives Kathodenmaterial ist Lanthankobaltit ($LaCoO_3$), das mit Strontium und Eisen zu $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ dotiert wird. Im Vergleich zu LSM weist das gemischtleitende LSCF eine deutlich höhere O^{2-} -Ionenleitfähigkeit auf. Nachteilig ist die chemische Inkompatibilität des LSCFs mit dem YSZ des Elektrolyten. Zur Vermeidung der Bildung isolierender Fremdphasen ist der Einsatz von Schutzschichten erforderlich.

Interkonnektoren

Der Interkonnektor hat zwei Hauptaufgaben. Zum einen kontaktiert bzw. verschaltet er die einzelnen Zellen des Stacks elektrisch und zum anderen trennt er Brenn- und Oxidgas voneinander. Interkonnektoren benötigen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Gasdichtheit. Außerdem müssen sie eine hohe chemische Beständigkeit sowohl in oxidierender als auch reduzierender Gasatmosphäre aufweisen. Als Werkstoffe für Interkonnektoren kommen oxidkeramische oder metallische Werkstoffe in Frage. Aufgrund der zeit- und kostenintensiven Herstellung oxidkeramischer Interkonnektoren kommen in letzter Zeit häufig metallische Werkstoffe zum Einsatz. Metallische Werkstoffe sind dabei überwiegend Chrom-Basis-Legierungen, ferritische und teilweise austenitische Stähle mit hohem Chromanteil. Bekannte Vertreter sind z.B. Crofer 22 APU [10] und Crofer 22 H [11]. Die sich bei hohen Temperaturen ausbildende Chrom-Mangan-Oxidschicht hat eine hohe thermodynamische Stabilität und eine gute elektrische Leitfähigkeit. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist im relevanten Temperaturbereich an die in der SOFC-Brennstoffzelle eingesetzten Keramiken angepasst. Beide Werkstoffe weisen eine geringe Chrom-Verdampfungsrate auf.

2.3 Elektrochemie der Brennstoffzelle

Im folgenden Kapitel werden die thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen der SOFC-Brennstoffzelle erläutert.

2.3.1 Zellspannung

Befindet sich das System der Brennstoffzelle im Gleichgewicht, ist die maximal nutzbare Arbeit ΔG genauso groß wie die elektrische Energie. Für die reversible Zellspannung U_{rev} gilt dann Gl. (5).

$$U^0(T) = U_{rev}(T) = \frac{-\Delta G^0(T)}{z \cdot F} = \frac{-\Delta H^0(T) + T \cdot \Delta S^0(T)}{z \cdot F} \quad (5)$$

$U^0(T)$:	thermodynamisch theoretisch maximal erreichbare Zellspannung bei Standardbedingungen [V]
$\Delta G^0(T)$:	freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\Delta H^0(T)$:	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\Delta S^0(T)$:	Reaktionsentropie [J/mol K]
z :	Anzahl ausgetauschter Elektronen
F :	Faraday-Konstante = 96485 C/mol

Die Reaktionsentropien der Reaktionen von Wasserstoff und Sauerstoff sind negativ. Daher sinkt die reversible Zellspannung bei steigender Temperatur. Dem gegenüber steht zumeist eine Leistungssteigerung der Zelle bei Temperaturerhöhung. Dies kann zum einen durch die exponentiell abnehmenden ohmschen Verlustanteile am Elektrolyten und zum anderen durch die steigenden Reaktionsraten der Elektroden begründet werden. Die reversiblen Zellspannungen im relevanten Temperaturbereich von 25 °C bis 950 °C liegen zwischen 1,23 und 0,94 V [2].

Beim Betrieb mit realen Gasen muss für die Berechnung der Spannung die Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt werden. Mit der Nernst-Gleichung kann die reversible Zellspannung in Abhängigkeit der Partialdrücke der Brenn- und Oxidgase und der Betriebstemperatur berechnet werden (Gl. (6))

$$U(p,T) = U^0(T) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (6)$$

$U(p,T)$: Spannung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [V]

a_x : Aktivität des Reaktionspartners

Bei steigender Stromdichte i nimmt die Zellspannung U_z aufgrund bei Belastung auftretender Überspannungen ab (siehe Abbildung 4). Die auftretenden Verluste sind abhängig von der Kinetik der Elektrodenreaktionen, der Struktur und dem Material der Elektroden und der Art des Elektrolyten. Im Allgemeinen wird zwischen ladungsdurchtrittskontrollierten (η_D), ohmschen (η_Ω) und diffusionsgehemmten (η_{Diff}) Überspannungen unterschieden [2]. Die Zellspannung lässt sich ausdrücken als Differenz zwischen der gemessenen Spannung einer unbelasteten Zelle (engl.: Open Circuit Voltage, OCV) und den auftretenden Überspannungen:

$$U_z = OCV - (\eta_D + \eta_\Omega + \eta_{Diff}) \quad (7)$$

U_z : Zellspannung [V]

OCV: offene Zellspannung [V]

η_x : auftretende Überspannungen [V]

In Abbildung 4 sind die auftretenden Spannungsabfälle in einer Zelle in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen.

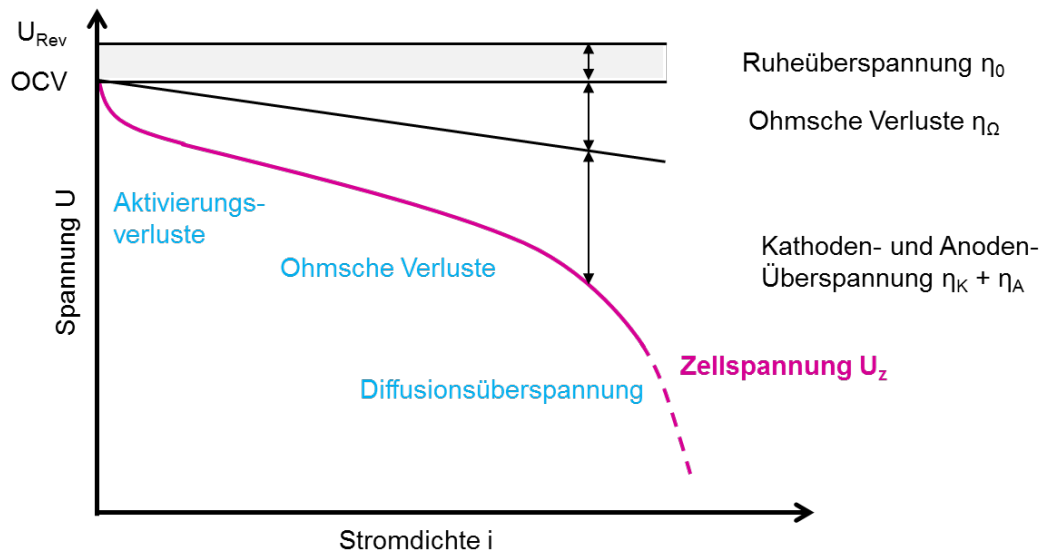


Abbildung 4: Zellspannung und Spannungsverluste der Brennstoffzelle [12]

Zur Beurteilung der Qualität der gesamten Zelle wird die flächenbezogene Leistungsdichte herangezogen:

$$p = U_z \cdot i \quad (8)$$

2.3.2 Ruheüberspannung

Die offene Zellspannung (OCV), kann an einer Zelle gemessen werden. Die Differenz zwischen OCV und theoretisch maximal möglicher reversibler Zellspannung wird als Ruheüberspannung (siehe Abbildung 4) bezeichnet:

$$\eta_0 = U_{rev} - OCV \quad (9)$$

η_0 : Ruheüberspannung

Die Ruheüberspannung kann durch die Bildung von Fremdphasen, wie zum Beispiel Oxiden und Peroxiden, mit einhergehenden Mischpotentialen an den Elektroden erklärt werden.

2.3.3 Aktivierungspolarisation

Bei niedrigen Stromdichten überwiegen die Aktivierungsverluste η_D (siehe Abbildung 4). Bei einer chemischen Reaktion müssen die reagierenden Spezies einen energetisch höherwertigen Zustand erreichen. Die Hemmung einer elektrochemischen Reaktion an einer Elektrode ist die sogenannte Aktivierungsüberspannung. Die Aktivierungspolarisation ist abhängig von der Stromdichte. Sie kann mit der Butler-Volmer-Gleichung Gl. (10) beschrieben werden [13]. Die Butler-Volmer-Gleichung gilt sowohl für die Anode als auch für die Kathode.

$$i = i^+ - i^- = i_0 e^{\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)} - i_0 \cdot e^{\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)} \quad (10)$$

- i_+, i_- : anodische bzw. Kathodische Teilstromdichte der Elektrode [A/cm²]
 i_0 : Austauschstromdichte [A/cm²]
 α : Durchtrittsfaktor (beschreibt die relative Gewichtung der beiden Teilstromdichten)
 η_D : Elektrodenpolarisation (bzw. Durchtrittsüberspannung)

Die jeweilige Gegenreaktion kann für hohe anodische ($\eta \gg 0$) bzw. hohe kathodische Polarisation ($\eta \ll 0$) vernachlässigt werden. Für den anodischen Teilstrom ($\eta \gg 0$) ergibt sich vereinfacht:

$$i = i_+ = i_0 \cdot e^{\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)} \quad (11)$$

Und für den kathodischen Teilstrom ($\eta \ll 0$):

$$i = i_- = -i_0 \cdot e^{\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)} \quad (12)$$

Durch Logarithmieren ergibt sich für die anodische Durchtrittsüberspannung Gl. (13) und für die kathodische Durchtrittsüberspannung Gl. (14)

$$\eta_D = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln(i_0) + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln(i) \quad (13)$$

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln(i_0) - \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln(|i|) \quad (14)$$

Bei kleiner Polarisation kann die Exponentialfunktion als Reihe entwickelt werden ($e^x \approx 1+x$):

$$i = i_0 \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \quad (15)$$

Die Steigung bei kleiner Polarisation ergibt den Durchtrittswiderstand R_D .

$$R_D = \frac{d\eta_D}{di} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot i_0} \quad (16)$$

Die Aktivierungspolarisation kann einem oder mehreren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten der Reaktion zugeordnet werden. Langsame Reaktionen sind die Adsorption der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche, der Elektronentransfer, die Desorption der Produkte oder andere Reaktionsschritte an den Elektroden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von Temperatur, Druck und Elektrodenmaterial. Die hohen Prozesstemperaturen beim Betrieb von SOFC-Brennstoffzellen führen zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten. Daher sind die Aktivierungspolarisationen beim Betrieb von SOFC-Brennstoffzellen gewöhnlich gering [13].

2.3.4 Ohmsche Verluste

Die ohmschen Spannungsabfälle η_D der einzelnen Zellkomponenten mit Dicke d und Fläche A wird durch ihre Leitfähigkeit bestimmt. Es wird zwischen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit unterschieden (siehe Kapitel 2.2), die gemäß dem ohmschen Gesetz zu einer linearen Stromabhängigkeit des Spannungsabfalls führen [2]:

$$\eta_D = R_\Omega \cdot I = \left(\frac{1}{\sigma_e + \sigma_i} \right) \cdot \frac{d}{A} \cdot I \quad (17)$$

R_Ω : Ohmscher Widerstand der Zellkomponenten [Ω]

Der gesamte Schichtwiderstand ergibt sich damit zu:

$$\Delta U(\Omega) = \sum \eta_\Omega \quad (18)$$

2.3.5 Diffusionspolarisation

Bei höheren Stromdichten tritt die Diffusionsüberspannung auf (siehe Abbildung 4). Die Diffusionsüberspannung ist bedingt durch unzureichenden Massentransport oder durch mangelnden Ausgleich der Ionenkonzentration. Der Stofftransport durch Diffusion und Konvektion begrenzt die schnelleren elektrochemischen Reaktionen [14]. Diese Art der Überspannung hängt stark von der Art des Porensystems und den jeweiligen Strömungsverhältnissen in der Elektrode ab. Die elektrische Stromdichte i kann mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes ausgedrückt werden [3], [5]:

$$i = z \cdot F \cdot D_{M+} \cdot \frac{c_{M+}^0 - c_{M+}^S}{\delta} \quad (19)$$

D_{M+} :	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
c_{M+}^0 :	Ausgangskonzentration der Ionen [mol/l]
c_{M+}^S :	Konzentration der Ionen auf der Elektrodenoberfläche [mol/l]
δ :	Dicke der Diffusionsschicht [m]

Bei sinkender Oberflächenkonzentration ($c_{M+}^S \rightarrow 0$) nimmt die Zellspannung bis zum Erreichen einer Grenzstromdichte i_{grenz} ab (siehe Abbildung 4).

$$i_{\text{grenz}} = z \cdot F \cdot D_{M+} \cdot \frac{c_{M+}^0}{\delta} \quad (20)$$

Mit der Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials und der Vernachlässigung der Durchtrittsüberspannung bei hohen Stromdichten ergibt sich die Diffusionsüberspannung zu (2):

$$\eta_{\text{Diff}} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{grenz}}} \right) \quad (21)$$

2.3.6 Differentieller Innenwiderstand einer Brennstoffzelle

Da die Zellspannung nicht linear vom Strom abhängig ist, werden die Widerstände einer Brennstoffzelle differentiell betrachtet. Der differentielle Gesamtwiderstand eines Arbeitspunktes bei vorgegebener Strombelastung I setzt sich aus der Summe der Einzelwiderstände zusammen:

$$R_{\text{ges}}(I) = \sum_i R_i(I) = R_{\Omega} + R_{p,A}(I) + R_{p,K}(I) + R_{GC}(I) \quad (22)$$

R_{Ω} :	ohmscher Widerstand [Ω]
$R_{p,A}(I)$:	differentieller Polarisationswiderstand der Anode [Ω]
$R_{p,K}(I)$:	differentieller Polarisationswiderstand der Kathode [Ω]
$R_{GC}(I)$:	differentieller Gaskonzentrationswiderstand

Durch Integration des differentiellen Gesamtwiderstands über die Stromdichte kann der Spannungsverlust der Zelle in einem Arbeitspunkt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
\Delta U_{ges,m}(i_m) &= \int_{i=0}^{i_m} [R_{ges,n}(I_n) \cdot A] \cdot di \\
&\approx \sum_{n=1}^m R_{ges,n}(I_n) \cdot (I_n - I_{n-1}) \\
&= \sum_{n=1}^m R_{ges,n}(i_n) \cdot A \cdot (i_n - i_{n-1})
\end{aligned} \tag{23}$$

A: aktive Fläche der Zelle [m²]
m: Bezeichnung des Arbeitspunkts
 $\Delta U_{ges,m}$: gesamter Spannungsverlust der Zelle im Arbeitspunkt [V]

Das Produkt aus differentielltem Gesamtwiderstand und aktiver Fläche entspricht dem flächenspezifischen Widerstand (engl.: Area Specific Restistance, ASR):

$$ASR(I) = R_{ges}(I) \cdot A \tag{24}$$

Alternativ kann der ASR auch aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ermittelt werden. Dabei wird bei einer Ebenenspannung von 0,8 V ein Spannungsintervall von 100 mV verwendet:

$$ASR = \frac{\Delta U}{\Delta i} \tag{25}$$

2.3.7 Leistung einer Brennstoffzelle

Die Leistung einer Brennstoffzelle berechnet sich wie folgt:

$$P = U_z \cdot I \tag{26}$$

P: elektrische Leistung [W]
 U_z : Zellspannung [V]
I: Strom [A]

Die Zellspannung ist abhängig von OCV und Widerstand der Ebene. Zum besseren Vergleich der flächenspezifischen Leistungswerte verschiedener Stacks bzw. Zellen wird die Leistungsdichte p verwendet:

$$p = U_z \cdot i \quad (27)$$

2.3.8 Brennstoffausnutzungsgrad

Der Brennstoffnutzungsgrad FU [mol%] kann über den theoretisch maximal möglichen Strom berechnet werden.

$$FU = \frac{I}{I_{theo,max}} \quad (28)$$

I: tatsächlich fließender Strom [A]

$I_{theo,max}$: theoretisch maximal möglicher Strom [A]

Über das 1. Faradaysche Gesetz kann $I_{theo,max}$ hergeleitet werden. Allgemein gilt:

$$I = \frac{Q}{t} \quad (29)$$

Q: Ladung [C]

t: Zeit [s]

Die Ladung Q lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$Q = N \cdot z \cdot F = N \cdot z \cdot e \cdot N_A \quad (30)$$

N: Stoffmenge [mol]

e: Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

N_A : Avogadro-Konstante = $6.022 \cdot 10^{23}$ 1/mol

Die Stoffmenge eines idealen Gases lässt sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes unter Normbedingungen ($p = 101325$ Pa, $T = 273,15$ K) berechnen:

$$N = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot V}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \cdot 273,15 \text{ K}} = \frac{V}{0,0224 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \quad (31)$$

P: Druck [Pa]

V: Volumen

Der Stoffmengenfluss N_{fluss} ergibt sich zu:

$$N_{\text{fluss}} = \frac{N}{t} = \frac{\dot{V}_{BG}}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot n_{\text{Ebenen}} \cdot 60 \text{ s}} \quad (32)$$

Mit den Gleichungen (29)-(32) kann unter der Annahme, dass alle Brenngasteilchen an den Reaktionen teilnehmen, der theoretisch maximale Strom berechnet werden:

$$I_{\text{theo,max}} = \frac{Q}{t} = \frac{N \cdot z \cdot e \cdot N_A}{t} = \frac{\dot{V}_{BG} \cdot z \cdot e \cdot N_A}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot n_{\text{Ebenen}} \cdot 60 \text{ s}} \quad (33)$$

3 Experimentelles

Die experimentellen Grundlagen sind Thema des nachfolgenden Kapitels. Dabei geht es sowohl um den Aufbau der zur Entwicklung der Datenbasis verwendeten Stacks als auch um die durchgeführten Messungen.

3.1 Prinzipieller Aufbau

Abbildung 5 zeigt die Einzelkomponenten einer SOFC-Ebene im Kassettendesign. Die Ebenen werden in eine Wiederholeinheit eingebaut. Diese Wiederholeinheiten können zu einem Stapel zusammengesetzt werden, dem sogenannten Brennstoffzellen-Stack [15].

Die einzelnen Wiederholeinheiten des Stacks bestehen prinzipiell aus Einzelzelle und Interkonnektor. Die in Abbildung 5 gezeigte kathodenseitige Kontaktschicht und das anodenseitige Nickelnetz werden zur besseren Kontaktierung der Elektroden eingesetzt [16]. In Abbildung 5 sind die technischen Komponenten der Wiederholeinheit gezeigt. Dazu gehören der Interkonnektor, das Nickelnetz zur besseren Kontaktierung, ein Stützelement und die anodensubstratgetragene Zelle (vgl. Kapitel 3.2) [17].

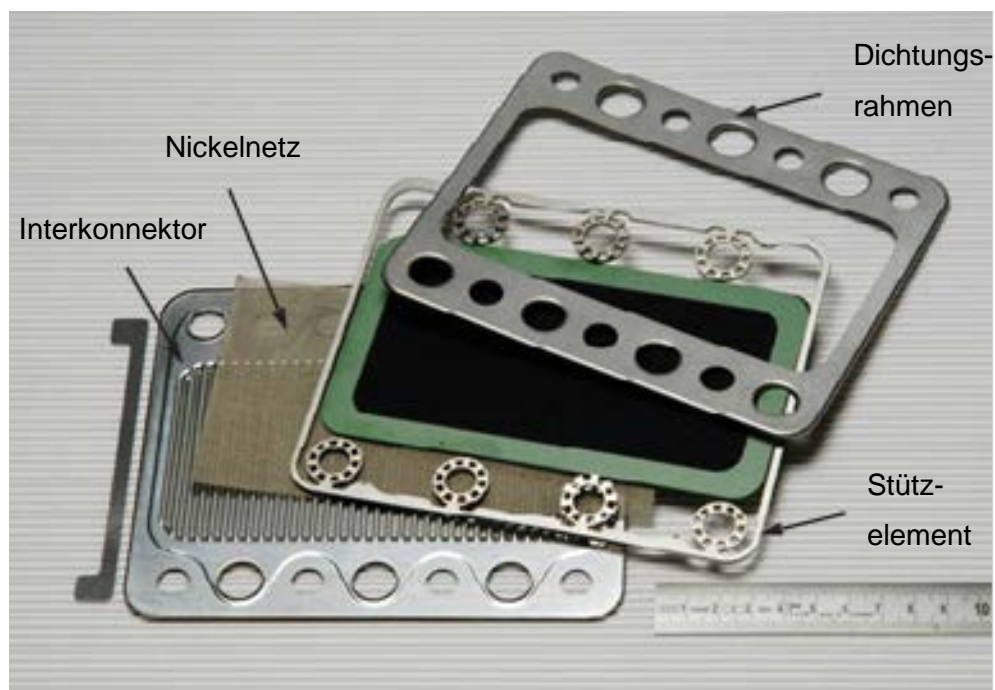


Abbildung 5: Einzelne Komponenten einer SOFC-Ebene für einen planaren Stack im Kassettendesign [17]

Abbildung 6 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschliffs einer SOFC-Ebene mit der darüberliegenden Unterschale einer weiteren Ebene. Im blau markierten Bereich sind das Blech, die Chromabdampfsperrschicht (vgl. Kapitel 2.2.4) und die Kathodenkontaktpaste zu erkennen.

Im grün markierten Bereich ist die Zelle zu sehen. Die einzelnen Schichten der Zelle werden in Kapitel 3.2 näher betrachtet.

Im rot markierten Bereich ist das zur Kontaktierung notwendige Nickel-Netz und die Unterschale zu sehen. Zur Berechnung des Schichtwiderstands werden die Leitfähigkeiten und Schichtdicken der in Abbildung 6 gezeigten Schichten herangezogen (vgl. Kapitel 2.3.4 und Kapitel 4.5.1).

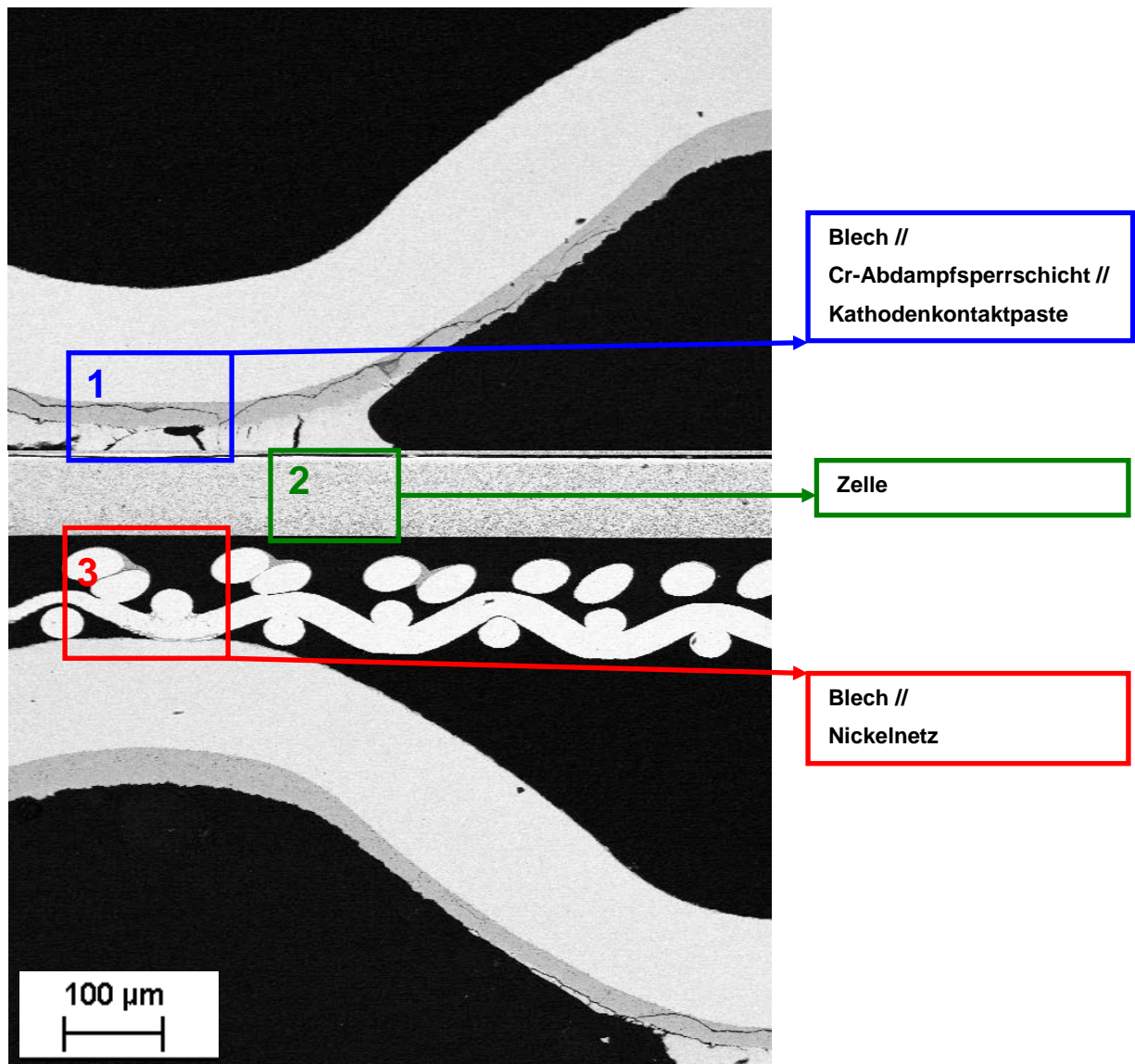


Abbildung 6: REM - Aufnahme des Querschliff von einem Ausschnitt eines SOFC-Brennstoffzellenstacs mit den Komponenten Unterschale, Nickelnetz und Zelle[18]

3.2 Anodensubstratgetragene Zelle (ASC)

Für die im Simulationsprogramm implementierten Messwerte (vgl Kapitel A.1 - A.4) wurden ausschließlich anodensubstratgetragene Zellen (engl.: Anode Supported Cells, ASC) eingesetzt. Die verwendeten SOFC-Brennstoffzellen hatten unterschiedliche Kathodenfunktionsschichten, zum einen wurden SOFC-Brennstoffzellen mit LSCF-Kathode und zum anderen mit LSM-Kathode eingesetzt.

In Abbildung 7 sind die Funktionsschichten einer SOFC-Zelle mit LSCF-Kathode abgebildet. Die Kathodenfunktionsschicht hat eine Dicke von 30 μm , ihre Funktion ist der Transport von Elektronen und die Bildung der O^{2-} -Ionen. Der Elektrolyt besteht aus Yttriumdioxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) und hat eine Schichtdicke von 10 μm . Seine Hauptaufgabe ist der Transport der gebildeten O^{2-} -Ionen. Zur Rückhaltung flüchtiger Chromverbindungen ist zwischen Elektrolyt und Kathodenfunktionsschicht eine ca. 5 μm dicke Diffusionssperrschicht aus gadoliniumdotiertem Ceroxid (CGO) aufgebracht [19], [20], [18]. Sowohl Anodenfunktionsschicht als auch Anodensubstrat sind aus Nickeloxid und Yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid gefertigt. Das Anodensubstrat hat eine Schichtdicke von 300 μm und dient als Trägersubstrat der Zelle (vgl. Kapitel 2.2.1). Das Gefüge der Anodenfunktionsschicht ist etwas feiner als das Gefüge des Anodensubstrats, da sie für das zugeführte Brenngas durchlässig sein muss.

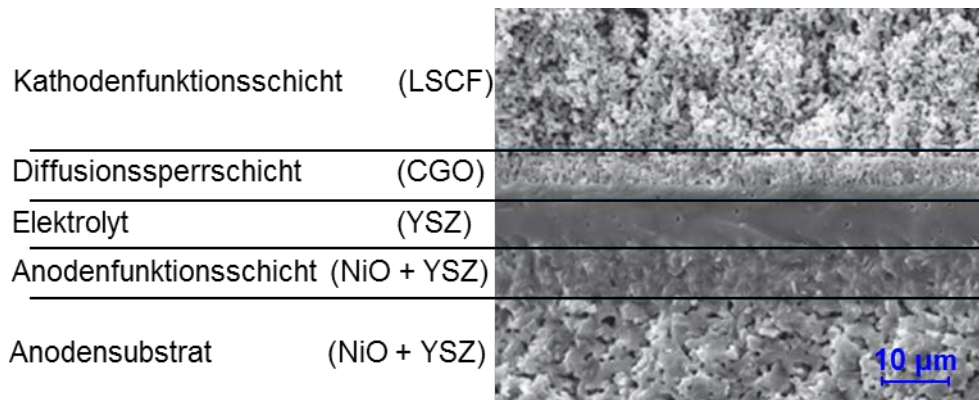


Abbildung 7: Verschiedene Funktionsschichten einer LSCF-Zelle (20)

In Abbildung 8 sind die Funktionsschichten einer SOFC-Brennstoffzelle und die Materialien, aus denen sie bestehen, gezeigt.

Die obere Schicht der Kathode hat eine Dicke von 60 μm und besteht aus LSM. Sie dient als Stromsammler. Notwendige Anforderungen sind eine ausreichende Gasdurchlässigkeit für die zugeführte Luft und eine gute Elektronenleitfähigkeit. In der 10 μm dicken Kathodenfunk-

tionsschicht, die ebenfalls aus LSM besteht, befinden sich die Reaktionszentren für die Sauerstoffreduktion. Der Elektrolyt, die Anodenfunktionsschicht und das Anodensubstrat sind analog aufgebaut wie in einer SOFC-Zelle mit LSCF-Kathode.

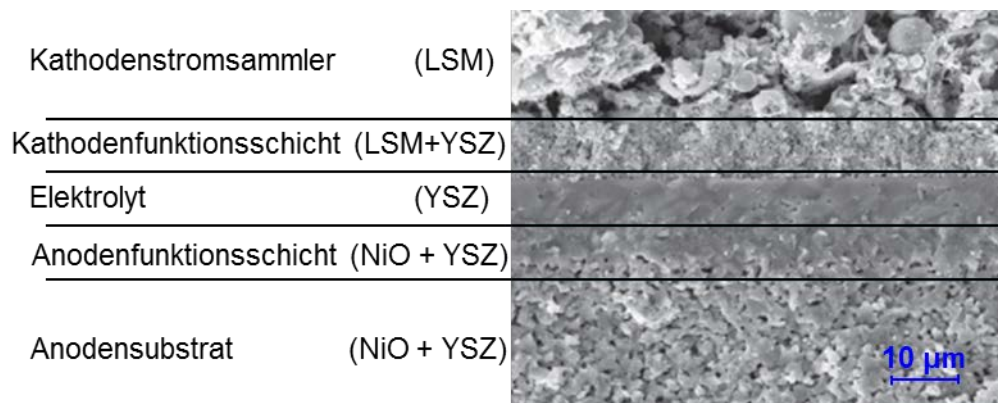


Abbildung 8: Verschiedene Funktionsschichten einer LSM-Zelle [21]

3.3 Spannungs-Stromdichte-Kennlinien

Zur Charakterisierung und Ermittlung der Leistungsfähigkeit eines Stacks werden Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (U-i-Kennlinien) aufgenommen (vgl. Abbildung 4). Sie zeigen das Verhalten einer Brennstoffzelle bei Strombelastung. Mithilfe der U-i-Kennlinie werden stack-spezifische Kenngrößen bestimmt.

Zur Aufnahme von U-i-Kennlinien wird der Stack belastet. Shortstacks werden mit einer Steigung von 0,07 A/s belastet, größere Stacks mit einer Steigung von 0,035 A/s. Die Belastung ist so eingestellt, dass jede Ebene mindestens auf eine Spannung von 0,7 V absinkt. Nach einer Haltezeit wird der Stack wieder entlastet.

Zu den stackspezifischen Parametern gehören die Leistungsdichte und die Brenngasnutzung (vgl. Kapitel 2.3.8). Diese werden bestimmt, indem man 0,7 V mit der Anzahl der Ebenen multipliziert. Dies entspricht dem Standardarbeitspunkt von 0,7 V Ebenenspannung. Der Standardarbeitspunkt wurde zum Vergleich verschiedener Stacks festgelegt. Er befindet sich im linearen Bereich der Kennlinie (vgl. Abbildung 4).

Ein weiterer charakteristischer Parameter sind die flächenspezifischen Widerstände. Diese werden bei einer Ebenenspannung von 0,8 V in einem Intervall von ± 50 mV wie in Kapitel 2.3.6 berechnet.

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Zur genaueren Charakterisierung der Leistungsfähigkeit eines Stacks und zur Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge an einzelnen Ebenen werden elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen. Bei der Impedanzspektroskopie wird der Frequenzgang des komplexen Widerstands einer elektrochemischen Zelle aufgenommen.

Zur Ermittlung der Impedanz wird die Zelle mit einer sinusförmigen Wechselspannung mit einer Amplitude von 1 A und variabler Frequenz angeregt. Die Systemantwort ist ein Spannungssignal gleicher Frequenz aber unterschiedlicher Amplitude und Phase. Das Verhältnis von Anregungssignal und Systemantwort dient zur Berechnung der komplexen Impedanz. Durch die Variation der Anregungsfrequenz wird ein Impedanzspektrum aufgenommen.

Bei vorgegebener Frequenz des Anregungssignals ist die Stromantwort ebenfalls sinusförmig mit der gleichen Frequenz. Daraus ergibt sich:

$$\text{Eingangssignal:} \quad u(\bar{\omega}, t) = U_m \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (34)$$

$$\text{Ausgangssignal:} \quad i(\bar{\omega}, t) = I_m \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (35)$$

U_m : Amplitude der Wechselspannung [V]

ω : Kreisfrequenz [1/s]

φ : Phasenwinkel [°]

I_m : Amplitude des Wechselstroms [A]

In der komplexen Ebene dargestellt:

$$\text{Eingangssignal:} \quad u(\bar{\omega}, t) = U_m \cdot e^{j\omega t} \quad (36)$$

$$\text{Ausgangssignal:} \quad i(\bar{\omega}, t) = I_m \cdot e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (37)$$

Mithilfe der eulerschen Formel wird dieser Ausdruck in Real- und Imaginärteil aufgespalten:

$$e^{j(\omega t + \varphi)} = \cos(\omega \cdot t + \varphi) + j \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (38)$$

Aufgrund der Anregung mit einem kleinen Signal kann davon ausgegangen werden, dass das Verhalten annähernd linear ist. Somit berechnet sich die Impedanz Z zu:

$$Z = \frac{u(\bar{\omega}, t)}{i(\bar{\omega}, t)} = \frac{U_m}{I_m} \cdot e^{-j\varphi} \quad (39)$$

3.4.1 Darstellung der Impedanz

Für die Darstellung von Impedanzspektren gibt es mehrere Möglichkeiten, zum einen das Bodediagramm und zum anderen das Nyquistdiagramm. (Abbildung 9) Beim Bodediagramm (Abbildung 11) werden Phasenwinkel und Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Beim Nyquistdiagramm wird der konjugiert komplexe Imaginärteil in Abhängigkeit vom Realteil dargestellt.

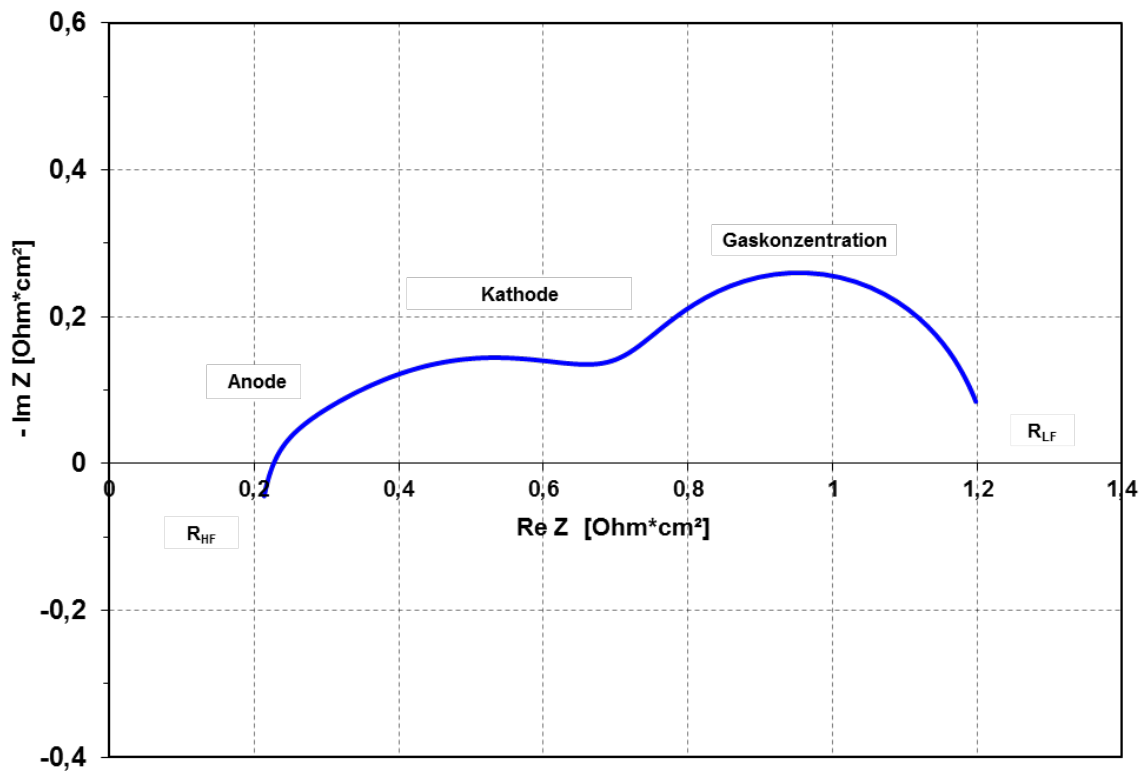


Abbildung 9: Nyquistdiagramm einer SOFC-Ebene

Aus dem Nyquistdiagramm kann der hoch- und niederfrequente Widerstand abgelesen werden. Der niederfrequente Widerstand kann aus dem Schnittpunkt der Impedanz mit der reellen Achse bei maximalen reellen Wert abgelesen werden. In Abbildung 9 ist er mit „ R_{LF} “ bezeichnet. Der hochfrequente Widerstand setzt sich aus verschiedenen ohmschen Anteilen zusammen, darunter der Elektrolytwiderstand, die Schichtwiderstände (vgl. Kapitel 4.5.1), die Kontaktwiderstände und die Widerstände der Leitungen. Der hochfrequente Widerstand ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Impedanz mit der reellen Achse mit minimalen reellen Werten. Der gesamte Polarisationswiderstand der Ebene ergibt sich aus der Differenz zwischen dem hochfrequenten Widerstand R_{HF} und dem niederfrequenten Widerstand R_{LF} :

$$R_{pol} = R_{LF} - R_{HF} \quad (40)$$

R_{LF} :	niederfrequenter Widerstand [Ω]
R_{HF} :	hochfrequenter Widerstand [Ω]
R_{POL} :	Polarisationswiderstand [Ω]

3.4.2 Ersatzschaltbild einer SOFC-Ebene

Um die Ergebnisse der Impedanzspektren zu analysieren wird ein Ersatzschaltbild erstellt, das die Vorgänge in der Zelle simuliert. Die Spektren werden mithilfe der Software „Thales“ der Firma Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG ausgewertet (22). Abbildung 10 zeigt das verwendete Ersatzschaltbild.

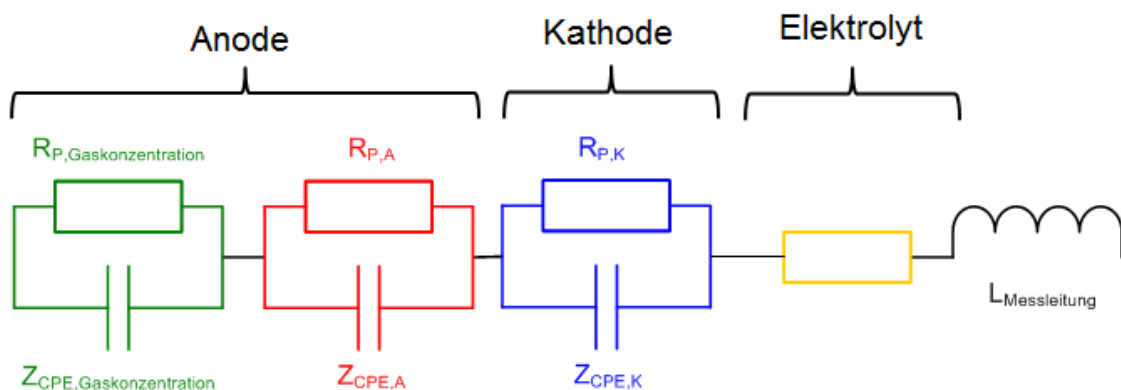


Abbildung 10: Ersatzschaltbild einer SOFC-Ebene für die Auswertung der Impedanzspektren

Das Ersatzschaltbild zur Auswertung der Impedanzspektren ist aus einer Spule, einem Einzelwiderstand und drei Widerständen gekoppelt mit Verlustkapazitäten (konstante Phasenelemente, engl.: Constant Phase Element, CPE) aufgebaut. Jede Einheit des Ersatzschaltbildes repräsentiert chemisch-physikalische Widerstände innerhalb der Zelle.

Die Vorgänge der Anode werden durch zwei Elemente abgebildet. Die erste Parallelschaltung (bestehend aus dem Widerstand $R_{p,Gaskonzentration}$ und der Verlustkapazität $Z_{CPE,Gaskonzentration}$) repräsentiert die anodenseitige Gaskonzentrationsimpedanz (vgl. Kapitel 2.3.5.). Die zweite analog aufgebaute Parallelschaltung (Widerstand $R_{p,A}$ und Verlustkapazität $Z_{CPE,A}$) steht für die elektrochemische Oxidation des Brenngases an der Anode. Analog bildet die dritte Parallelschaltung aus dem Widerstand $R_{p,K}$ und $Z_{CPE,K}$ die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode ab (vgl. Kapitel 2.3.3).

Beim Transfer von Elektronen oder Ionen durch die Phasengrenze treten Durchtrittshemmungen auf. Diese sind z.B. bedingt durch Elektronenübergänge vom Elektrolyten durch die Doppelschicht ins Leitungsband der Elektroden. Dieser Effekt wird als Tunneleffekt bezeichnet. Der Durchtrittswiderstand R_D gilt für niedrige Ströme und damit kleine Überspan-

nungen. Der Widerstand an Anode und Kathode kann aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (10)) hergeleitet werden.

Der Einzelwiderstand repräsentiert die Leitfähigkeit von Elektrolyt, Kontaktschichten und Schichtwiderständen. Der gemessene hochfrequente Widerstand setzt sich aus allen Widerständen der Ebene zusammen (vgl. Kapitel 2.3.4).

$$R_{\Omega} = R_{ZS} + R_{Kontakt} \quad (41)$$

R_{Ω} : Ohmscher Widerstand der Ebene [Ω]
 R_{ZS} : Ohmscher Widerstand der Zellschichten [Ω]
 $R_{Kontakt}$: Kontaktwiderstand der Ebene [Ω]

Die Spule bildet die von den Messleitungen hervorgerufene Induktivität ab. Die Induktivität der Messleitungen wird bei sehr hohen Frequenzen dominant und hat keinen realen Anteil im Nyquistdiagramm (siehe Gl. (42)).

$$Z_{ML} = j \cdot \omega \cdot L_{ML} \quad (42)$$

Z_{ML} : Induktive Impedanz der Messleitungen
 L_{ML} : Induktivität der Messleitungen [H]

Für die gespeicherten elektrischen Ladungen in den Doppelschichten der porösen Elektroden werden keine idealen Kapazitäten angenommen sondern Verlustkapazitäten oder konstante Phasenelemente. Die Impedanz eines konstanten Phasenelements kann wie folgt berechnet werden:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 \cdot C \cdot \frac{x}{d} \cdot \left(\frac{j \cdot \omega}{\omega_0} \right)} \quad (43)$$

$$\alpha \approx 1 - \frac{x}{d} \quad (44)$$

Z_{CPE} : Impedanz des konstanten Phasenelements
 ω_0 : Kreisfrequenz bei 1000 Hz [1/s]
 C : Kapazität [F]
 x : Eindringtiefe in die Elektrode [m]
 d : Dicke der Elektrode [m]

ω : Kreisfrequenz [s]

Das Impedanzspektrum einer Parallelschaltung aus Widerstand und Verlustkapazität ergibt im Nyquistdiagramm einen nach unten geöffneten Halbkreis. Im Nyquistdiagramm der SOFC-Brennstoffzellen treten drei solcher Halbkreise auf, die der Anoden- und Kathodenpolarisationsimpedanz und der Gaskonzentrationsimpedanz zugeordnet werden.

3.4.3 Auswertung und Simulation von Spektren

Bei der Simulation von Spektren werden Widerstände und Verluste ermittelt und den jeweiligen Komponenten der Ebene zugeordnet. Dazu wird zunächst das Ersatzschaltbild (Abbildung 10) mit der Software „Thales“ erstellt. Für die Simulation werden dem Modell Startwerte vorgegeben. Die charakteristischen Punkte für die Startwerte können aus dem Bodediagramm ermittelt werden; sie sind in Abbildung 11 dargestellt.

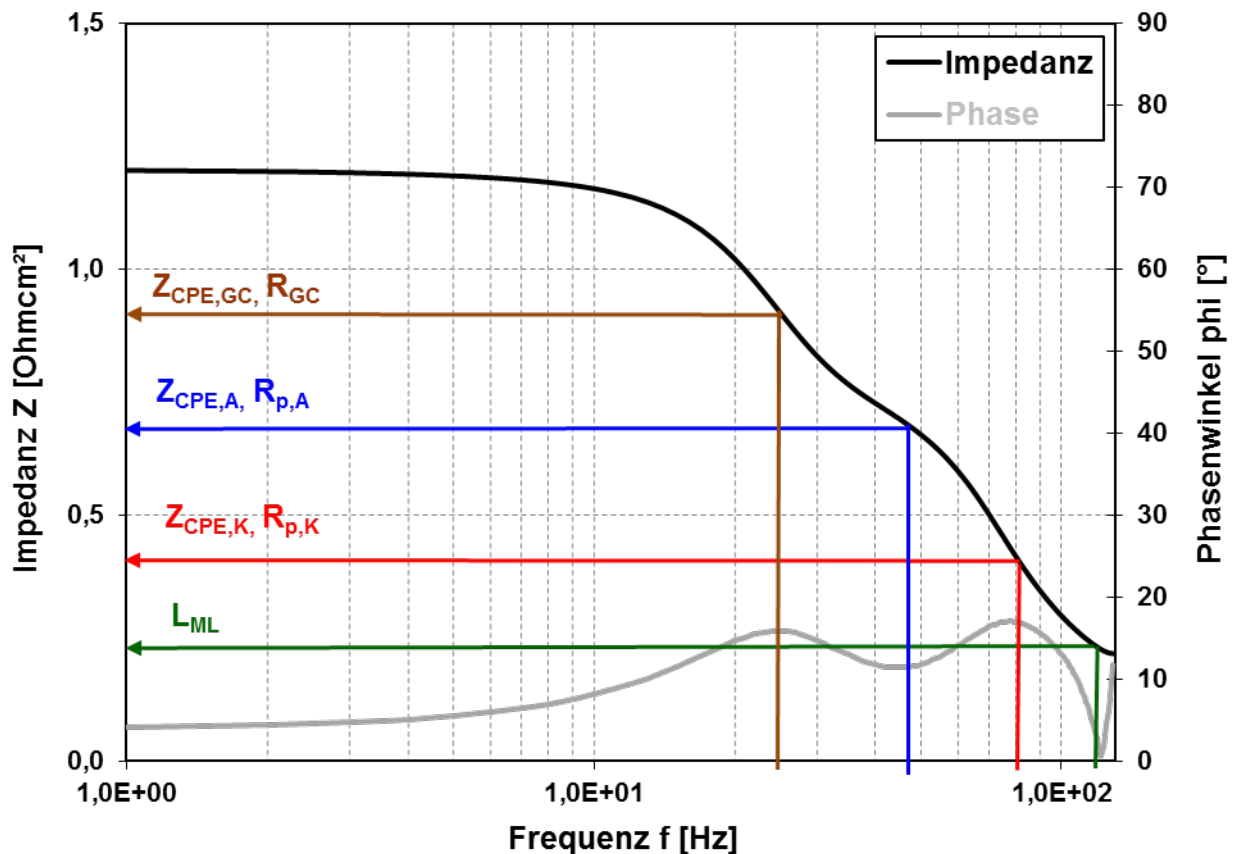


Abbildung 11: Bodediagramm mit den markierten Startwerten für die Auswertung des Impedanzspektrums

Die Software ermittelt aus den im Bodediagramm markierten Punkten die Startwerte für die Auswertung. Als Startwert für die Spule wird der Nulldurchgang der Phase der SOFC-Zelle genommen. Der Startwert für die Kathodenwerte ist das bei höheren Frequenzen gelegene

Maximum, für die Anode wird das lokale Minimum und für die Gaskonzentration das bei niedrigeren Frequenzen liegende Maximum ausgewählt. Aufgrund vorhergehender Messungen kann als Startwert für den ohmschen Widerstand ein Wert von $0,238 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ angenommen werden.

Zusätzlich zu den aus dem Bode-Diagramm ermittelten Startwerten wird für die Verlustkapazitäten ein Exponent angegeben. Für die Anode und Kathode wird als Startwert für den Exponenten 0,8 angenommen, als Startwert für den Gaskonzentrationsexponenten wird 0,95 gewählt.

In einem weiteren Schritt wird der Frequenzbereich der Messung, die ausgewertet werden soll, angegeben. Sowohl im hochfrequenten Bereich des Spektrums als auch im niederfrequenten Bereich kommt es bei der Aufnahme der Impedanzspektren häufig zu Störungen. Für eine möglichst repräsentative Auswertung der Impedanzspektren wird der auszuwertende Frequenzbereich so gewählt, dass Störungen möglichst nicht berücksichtigt werden.

Die Software verwendet für die Auswertung der Spektren die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (engl.: Complex Non-linear Regression Least Square Fitting, CNRLS). Während der Simulation wird die quadratische Abweichung zwischen gemessener und simulierter Transferfunktion bestimmt. Dieser Vergleich läuft nacheinander an jedem Messpunkt ab, bis der vollständige Frequenzbereich abgefahren ist. Nach jedem Iterationsschritt werden die Parameter zur Minimierung der Fehlerquadrate angepasst. Die Iteration läuft solange, bis der absolute Fehler kleiner 0,1 % ist oder die relative Verbesserung zwischen zwei Iterationsschritten nicht mehr größer als 10^{-7} ist. Nach Beendigung der Auswertung wird der absolute Fehler angegeben. Dieser erlaubt eine Aussage über die Qualität der Auswertung. Bei einem absoluten Fehler kleiner 3 % kann von einem guten Ergebnis ausgegangen werden. Bei einem absoluten Fehler größer 10 % wird das Modell mit neuen Parametern angepasst und die Simulation wiederholt. Die Software gibt nach Abschluss der Simulation die ermittelten Widerstände, Kapazitäten und die Induktivität an.

4 Simulationsmodell

Im folgenden Kapitel ist der Aufbau des in der Masterarbeit entwickelten Simulationsmodells erläutert. Die nutzer- und programmiererseitige Programmstruktur wird erklärt, die experimentelle Datenbasis dargestellt, und abschließend wird die Implementierung des Betriebsverhaltens mit den existierenden Messdaten verglichen. Der Vergleich dient der Validierung des Simulationsmodells.

4.1 Nutzerseitige Programmstruktur

In Abbildung 12 ist die für den Nutzer relevante Programmstruktur aufgezeigt. Eine Bedienungsanleitung für das Programm ist derzeit in Bearbeitung¹. Zunächst erfolgt über eine Eingabemaske (siehe Abbildung 13) die Eingabe der für den Betrieb relevanten Parameter. Zusätzlich kann in dieser Eingabemaske angegeben werden, ob das Verhalten an einem einzigen Betriebspunkt oder das Verhalten einer U-i-Kennlinie simuliert wird. Das Simulationstool kann einzelne Zellen aber auch Zellstacks simulieren. Dies wird durch die Eingabe der Ebenenanzahl gesteuert. In einem zweiten Schritt werden die Materialien spezifiziert, aus denen der Stack aufgebaut ist. Dabei kann ausgewählt werden, welches Blech und welches Kathodenmaterial verwendet wird und ob der Stack über eine Chromabdampfsperrschicht verfügt oder nicht.

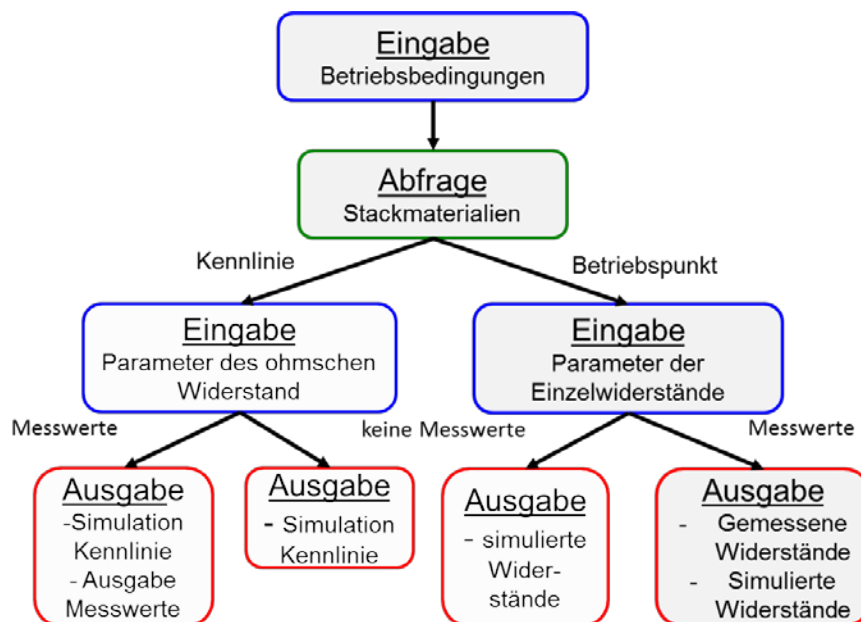


Abbildung 12: Nutzerseitige Programmstruktur

¹ Bedienungsanleitung für das Simulationsprogramm, Miriam Klein, in Bearbeitung

Wurde in der Eingabemaske ausgewählt, dass das Betriebsverhalten in einem einzelnen Punkt simuliert werden soll, öffnet sich als nächstes ein Fenster, in dem die Parameter der einzelnen Widerstände spezifiziert werden können (rechter Ast in Abbildung 12). Auf die Parameter der Einzelwiderstände wird noch in den Kapiteln 4.5 und 4.6 eingegangen. Nach Spezifikation aller Parameter erfolgt ein Abgleich mit der experimentellen Datenbasis. Sind keine Messwerte für die ausgewählten Betriebsbedingungen vorhanden, erfolgt eine Ausgabe der simulierten Widerstände in Form eines Balkendiagramms. Stimmen die Betriebsparameter mit Messungen der Datenbasis überein, erfolgt die Ausgabe der gemessenen Widerstände im Vergleich zu den experimentell ermittelten Messwerten aus den Impedanzspektren.

Bei der Simulation einer Kennlinie wird ebenfalls abgeglichen, ob für die gewählten Betriebsparameter Messwerte hinterlegt sind. Gibt es keine Übereinstimmung, erfolgt eine Ausgabe der simulierten U-i-Kennlinie. Wurde eine Übereinstimmung mit der experimentellen Datenbasis gefunden, werden die simulierte U-i-Kennlinie und die in der Datenbasis hinterlegten Messwerte ausgegeben. Abbildung 13 zeigt die erste Eingabemaske.

Betriebsparameter

Brenngasflüsse			Temperatur
H ₂	1	l/min	750 °C
N ₂	1	l/min	
CO	0	l/min	
CO ₂	0	l/min	
CH ₄	0	l/min	
H ₂ O	0.03	l/min	

Oxidgasflüsse			Strom
Luft	4.2	l/min	0 A

Stackparameter

Zellfläche	
84	cm ²
Anzahl Ebenen	
1	

Zentrale Steuerleiste:

Übernehmen

Kennlinie ☐

Abbildung 13: Eingabemaske zur Eingabe der Betriebs- und Stackparameter für die Simulation

Als Betriebsparameter können die Brenngasflüsse von H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ und der Wassergehalt angegeben werden. Zusätzlich kann der eingesetzte Luftmassenstrom auf der Oxidgasseite und die Temperatur angegeben werden. Wird ein einzelner Betriebspunkt simuliert, kann die Strombelastung angegeben werden. Als Stackparameter können die Zellfläche und die Anzahl der Ebenen spezifiziert werden. Wird das Häkchen zur Simulation einer Kennlinie gesetzt, kann die Anfangs- und Endstromdichte der Kennlinie eingegeben werden.

4.2 Programmablaufplan

Im folgenden Kapitel wird auf die programmiererseitige Programmstruktur eingegangen. In Abbildung 14 ist der Programmablaufplan des implementierten Programms dargestellt.

Beim Start des Simulationsprogramms läuft zunächst das Hauptprogramm „Widerstaende.m“ ab, das die erste Eingabemaske (Abbildung 13) öffnet. Die vom Nutzer eingegebenen Betriebsbedingungen belegen hinterlegte Variablen. Die Unterscheidung zwischen der Simulation eines einzelnen Betriebspunkts und einer Kennlinie wird in allen nachfolgenden Unterprogrammen mit einer if-else-Anweisung realisiert; wenn der Nutzer die Simulation einer Kennlinie auswählt, werden die Kennlinienunterprogramme gestartet, im anderen Fall werden die Unterprogramme für die Simulation eines einzelnen Betriebspunkts ausgerufen. Die im zweiten Schritt gewählten Stackmaterialien werden ebenfalls in das Hauptprogramm übernommen und belegen dort die hinterlegten Variablen, die im weiteren Verlauf in switch-Anweisungen genutzt werden. Diese Switch-Anweisungen sind bedingte Anweisungen, die in Abhängigkeit der hinterlegten Variable verschiedene Unterprogramme starten.

Bei der Simulation eines einzelnen Betriebspunkts können die Parameter des ohmschen Widerstandes (vgl. Kapitel 4.5.1), des Anodenpolarisationswiderstandes (vgl. Kapitel 4.5.2) und Kathodenpolarisationswiderstandes (vgl. Kapitel 4.5.3) sowie des Gaskonzentrationswiderstandes (vgl. Kapitel 4.5.4) geändert werden. Falls keine Änderungen der Parameter vorgenommen werden, werden die Einzelwiderstände mit den hinterlegten default-Parametern berechnet. Zur Änderung der Parameter wird jeweils ein eigenes Unterprogramm aufgerufen, in das die geänderten Werte übernommen werden.

Bei der Simulation einer U-i-Kennlinie können lediglich die Parameter des ohmschen Widerstandes angepasst werden, die anderen Widerstände werden mit hinterlegten Werten berechnet, die nur im Programm-Code geändert werden können.

Sowohl bei der Simulation eines einzelnen Betriebspunkts als auch bei der Simulation einer Kennlinie erfolgt ein Abgleich der Betriebsbedingungen mit der experimentellen Datenbasis. Alle Daten, die ausgegeben werden, werden an die Unterprogramme „plot.m“ und „mean.m“ übergeben. Im Unterprogramm „mean.m“ erfolgt die Durchschnittsberechnung der Messwerte für ein und dieselbe Messkonfiguration. Das Unterprogramm „plot.m“ steuert die graphische Ausgabe von Mess- und Simulationsdaten.

Der Programmcode des Hauptprogramms ist in Anhang D gegeben. Zusätzlich ist eine digitale Gesamtversion angefügt.

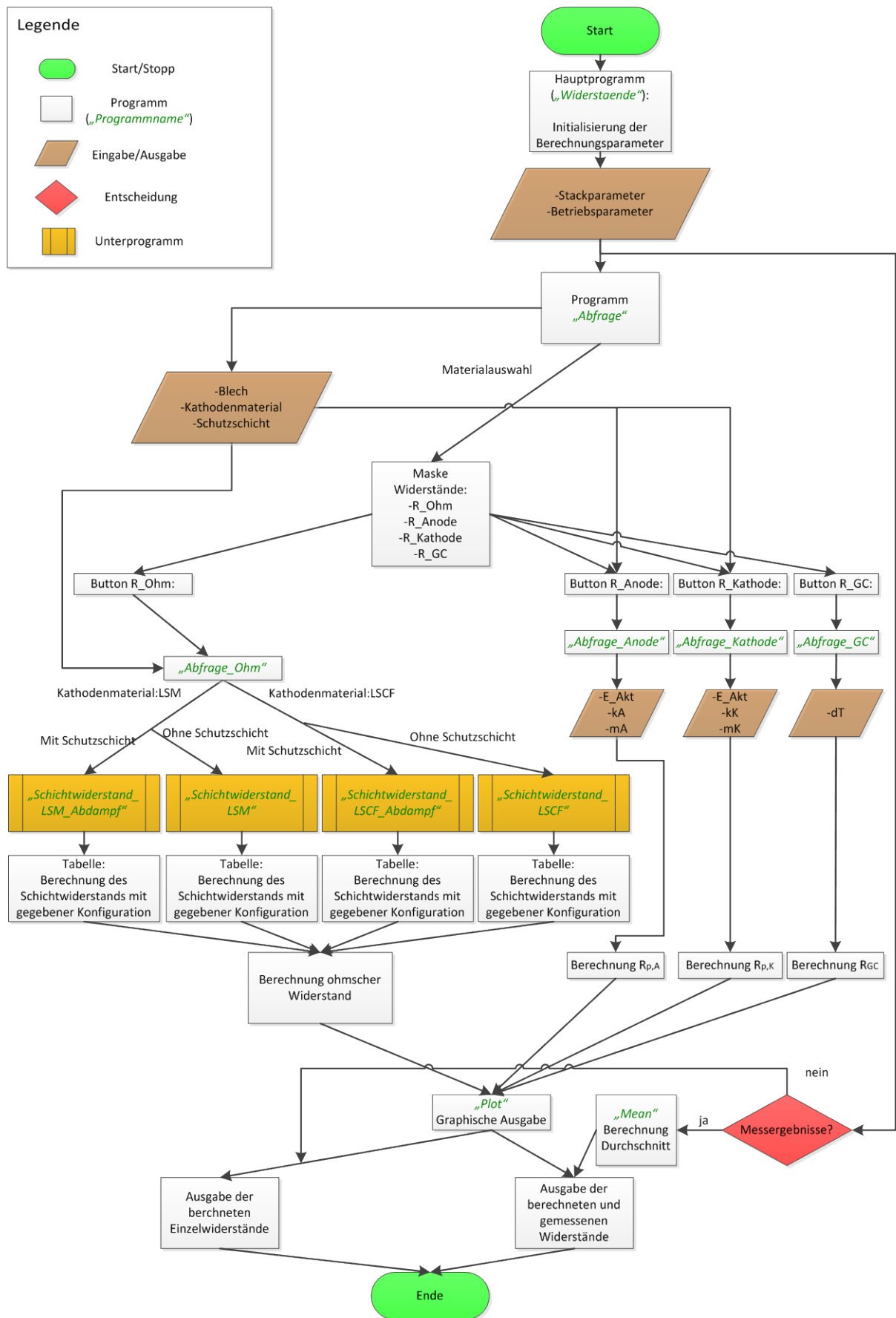


Abbildung 14: Programmablaufplan des implementierten Matlab-Programms

4.3 Experimentelle Datenbasis

In der im Simulationsmodell hinterlegten experimentellen Datenbasis wurden die Impedanzmessungen von sieben Stacks hinterlegt, darunter drei Stacks mit LSCF-Kathode und ohne Chromabdampfsperrschicht, ein Stack mit LSCF-Kathode mit Chromabdampfsperrschicht und drei Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht. Die Messwerte von 180 Impedanzspektren wurden ausgewertet und die daraus errechneten Einzelwiderstände in das Programm übernommen.

In Abbildung 15 ist eine Übersicht über die Stacks gegeben, deren Messwerte in das Simulationsprogramm implementiert wurden. Die Stacks wurden in den Jahren 2010 bis 2012 getestet und über längere Zeit betrieben. An allen Stacks wurden elektrochemische Impedanzspektren mit variierenden Betriebsbedingungen aufgenommen

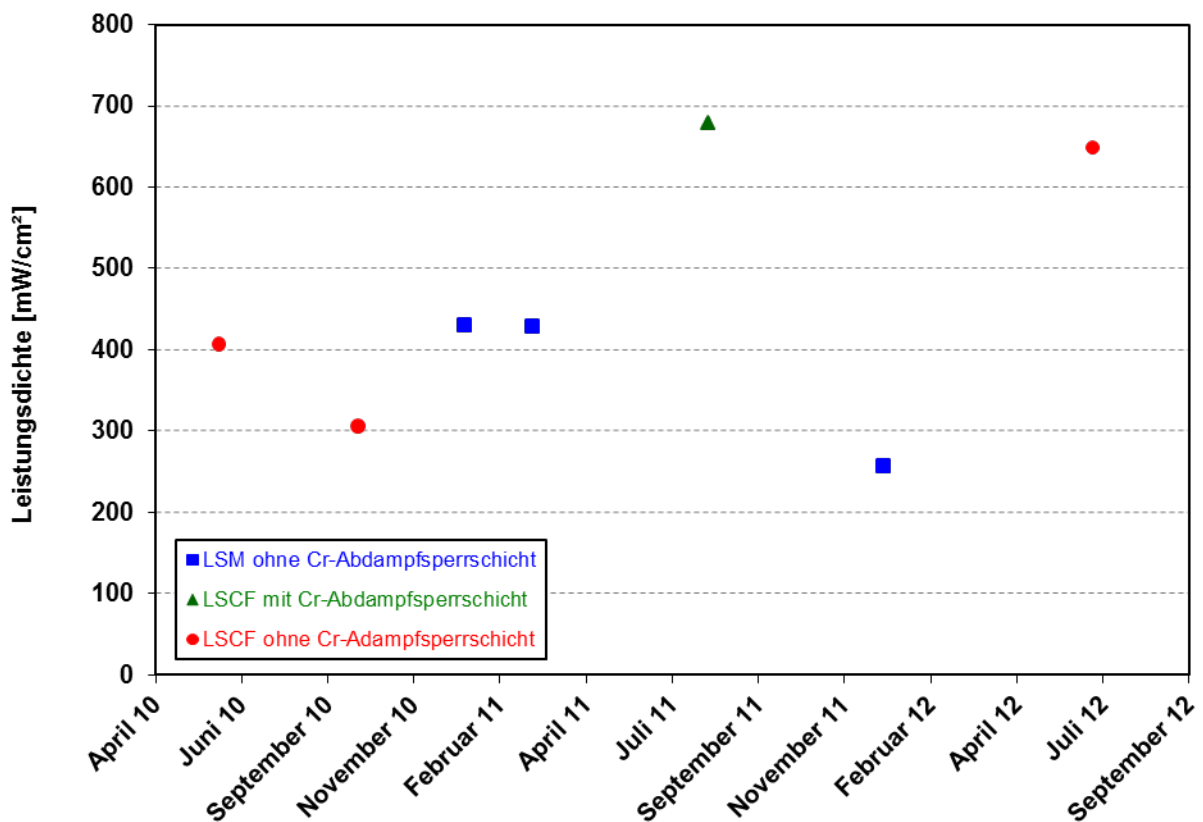


Abbildung 15: Übersicht über die getesteten Stacks, die die Grundlage für die Datenabsis bilden

Die Impedanzspektren wurden bei Temperaturen von 650 °C, 700 °C, 750 °C und 800 °C aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Wasserstoff-Stickstoffbetrieb, wobei die Gasströme zwischen 0,15 Normlitern H_2 pro Minute/Ebene (NLPM/Ebene) + 0,15

N_2 NLPM/Ebene und 1 H_2 NLPM/Ebene + 1 N_2 NLPM/Ebene variieren. In der Datenbasis sind sowohl Messungen mit befeuchtetem als auch mit unbefeuchtetem Brenngas hinterlegt.

Neben den Messungen ohne Strombelastung existieren auch Impedanzmessungen mit Strombelastung. Belastete Impedanzmessungen wurden bei Strombelastungen von 1 A, 5 A, 10 A, 15 A, 20 A, 25 A, 30 A und 35 A aufgenommen.

Ein genauer Überblick über die implementierten Messwerte ist in den Kapiteln A.1 - A.4 gegeben.

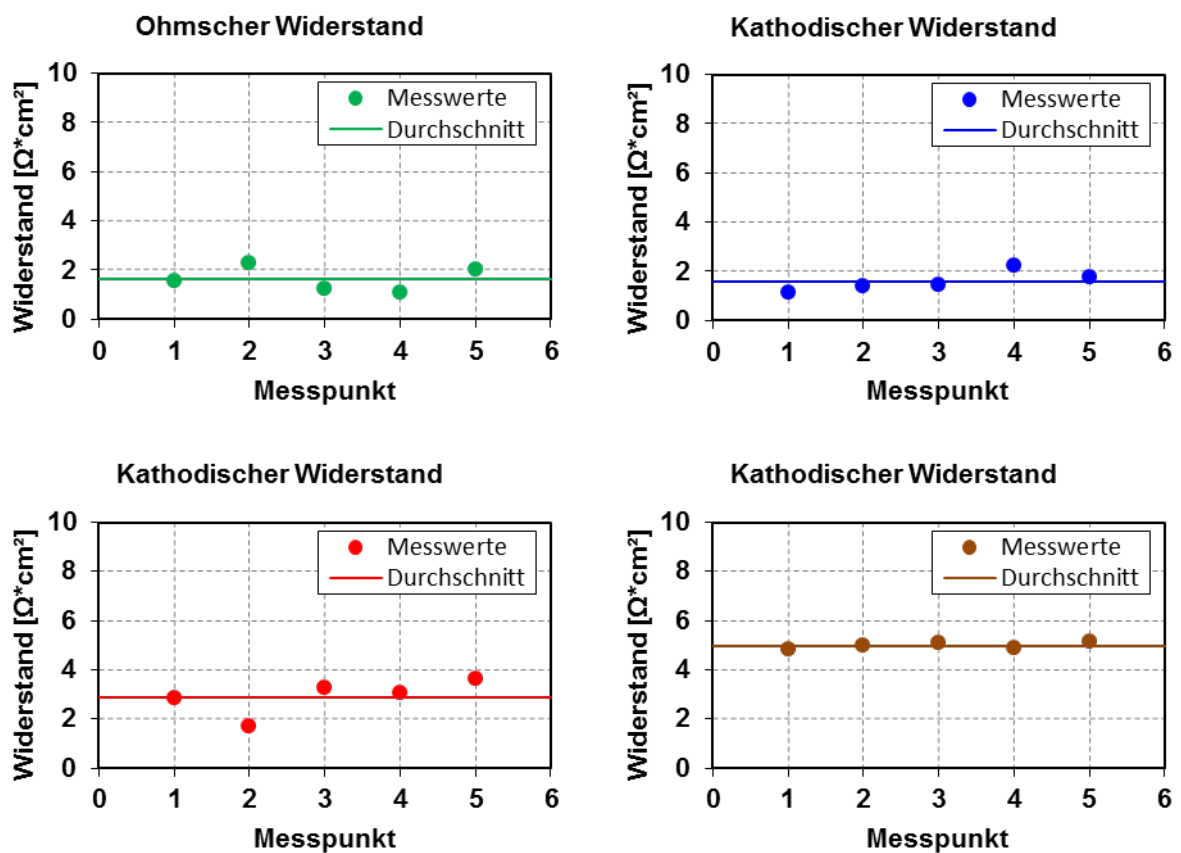


Abbildung 16: Ausgabe der gemessenen Einzelwiderstände eines Shortstacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht

Wenn bei der Simulation Betriebsbedingungen ausgewählt werden, zu denen auch Messungen vorliegen werden die zugehörigen Messergebnisse graphisch ausgegeben. In Abbildung 16 ist beispielhaft die graphische Ausgabe der Einzelwiderstände gezeigt. In dem gezeigten Beispiel sind fünf Einzelmessungen implementiert. Zusätzlich zu den einzelnen Messwerten wird auch noch der Durchschnitt der gemessenen Widerstandswerte angegeben. Der Durchschnittswert wird zum Vergleich den Simulationsdaten herangezogen. Zusätzlich zu den

Einzelwiderständen wird auch noch der Gesamtwiderstand dargestellt. Dies ist in Abbildung 17 gezeigt. Der Gesamtwiderstand wird durch die Addition der vier Einzelwiderstände berechnet.

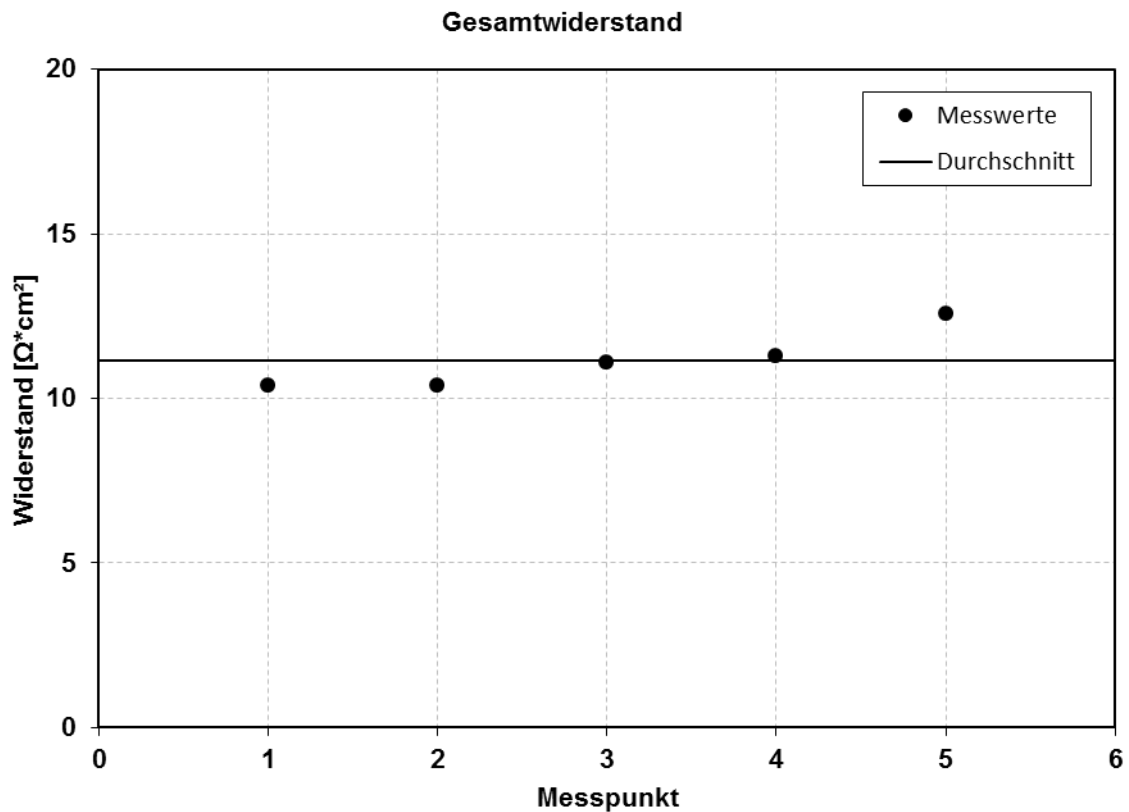


Abbildung 17: Gemessener Gesamtwiderstand eines Stacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht

4.4 Berechnung der offenen Zellspannung

Zur Simulation des Betriebsverhaltens einer SOFC-Brennstoffzelle ist die Berechnung der offenen Zellspannung notwendig.

Die reversible Zellspannung wird mit Gl. (5) berechnet. Zur Berechnung der reversiblen Zellspannung werden die Reaktionsentropie ΔS^0 und die Reaktionsenthalpie ΔH^0 der ablaufenden Reaktion benötigt. Beim Einsatz von Wasserstoff als Brenngas läuft die in Gl. (3) gezeigte Knallgasreaktion ab. Ein weiteres mögliches Brenngas ist Kohlenstoffmonoxid. Kohlenstoffmonoxid reagiert mit Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktionsentropien und Reaktionsenthalpien für beide Reaktionen wurden aus [6], [23] und [24] übernommen. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der Literaturwerte der Reaktionsentropie und der Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion ebenso wie den Verlauf der Reaktionsentropie multipliziert mit der absoluten Temperatur.

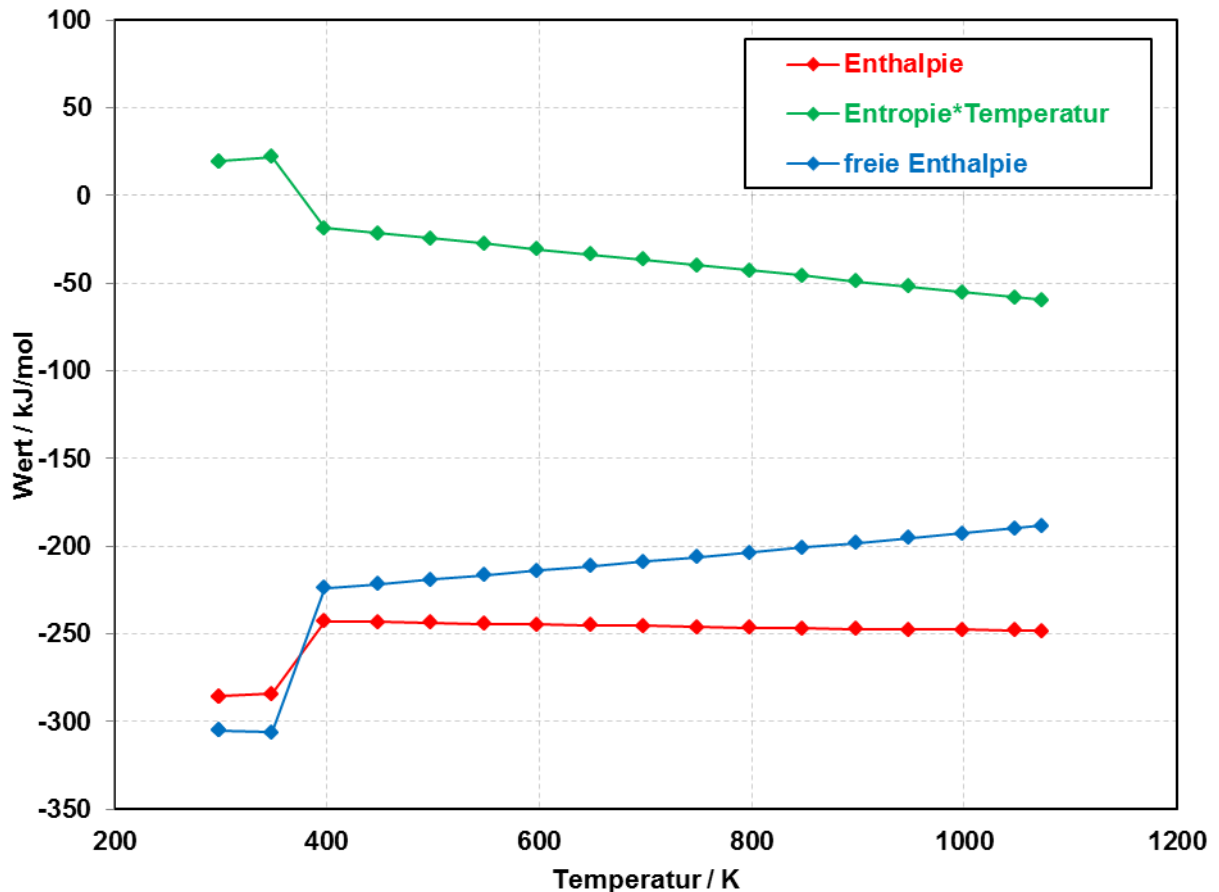


Abbildung 18: Verlauf der Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie der Knallgasreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus den Literaturwerten für Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie kann die freie Gibbsche Enthalpie berechnet werden:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T) \quad (46)$$

Im Simulationsmodell sind Polynome hinterlegt, die den Verlauf der freien Gibbschen Enthalpie der Kohlenstoffmonoxidoxidation und der Knallgasreaktion in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur abbilden. Die OCV-Berechnung beim Betrieb mit einem Brenngas ist direkt im Simulationsmodell hinterlegt, die OCV-Berechnung beim Betrieb mit Brenngasgemischen wurde mit einem Fremdprogramm (vgl. Kapitel 4.4.2) durchgeführt.

Die OCV-Berechnung beim Betrieb mit einem einzigen Brenngas ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben, die OCV-Berechnung beim Betrieb mit Brenngasgemischen ist in Kapitel 4.4.2 erläutert.

4.4.1 Berechnung der OCV bei einem Brenngas

Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert kann die Spannung bei realen Gasen mithilfe der Nernstgleichung (Gl. (6)) berechnet werden. Die Berechnung der OCV über die Nernstgleichungen ist nur möglich, wenn eine einzige Oxidation abläuft. Die reale gemessene OCV unterscheidet sich von der berechneten Spannung durch die Ruheüberspannung (siehe Gl. (7)). Die Ruheüberspannung bei SOFC-Brennstoffzellen ist klein und kann vernachlässigt werden.

Zur Berechnung der Spannung mit der Nernstgleichung wird die berechnete Gibbsche Enthalpie (siehe Kapitel 4.4) an die Nernstgleichung übergeben. Mit den eingegebenen Gasflüssen wird die OCV berechnet und für weitere Berechnungen gespeichert.

In Gleichung (47) ist die Nernstgleichung für die Wasserstoffoxidation aufgeführt, in Gleichung (48) die Nernstgleichung für die Kohlenstoffmonoxidoxidation.

$$U(p, T) = U^0(T) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (47)$$

$$U(p, T) = U^0(T) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (48)$$

Aus Gleichung (47) ist ersichtlich, dass eine reale OCV beim Betrieb mit Wasserstoff nur berechnet werden kann, wenn der Partialdruck von Wasser größer ist als Null. Bei der Berechnung von Spannungen mit unbefeuchtetem Brenngas wird ein im Programm hinterlegter Default-Partialdruck von Wasser genutzt (s. u.).

Im realen Betrieb enthalten die eingesetzten Gase stets einen Anteil von Fremdgasen, darunter auch Wasserdampf. Zusätzlich weist die Brennstoffzelle im realen Betrieb Leckagen auf, durch die Wasserdampf in die Brenngase gelangt. Aus im Versuch gemessenen OCV-Werten mit Brenngas ohne Befeuchtung wird der Anteil von Wasserdampf bestimmt. Im Simulationsmodell ist ein Wasserdampfpartialdruck von 0,006 Pa hinterlegt.

4.4.2 Berechnung der OCV mit Brenngasgemischen

Die OCV-Werte beim Betrieb mit Reformaten wurden mit der open-source Software CANTERA [25] berechnet. Dafür wurde Gleichung (49) genutzt, die in [26] schon mit experimentellen Daten validiert wurde.

$$OCV = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{p_{O_2, Kathode}}}{\sqrt{p_{O_2, Anode}}} \right) \quad (49)$$

$p_{O_2, Kathode}$: Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite im Gleichgewicht [Pa]

$p_{O_2, Anode}$: Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite im Gleichgewicht [Pa]

Zur Berechnung der OCV bestimmt CANTERA zunächst aus den gegebenen Partialdrücken der Gase auf Anoden- und Kathodenseite die Gleichgewichtspartialdrücke. Mit den ermittelten Partialdrücken im Gleichgewicht wird dann nach Gleichung (49) die OCV berechnet.

Im Simulationsmodell sind die mit CANTERA berechneten OCV-Werte bei den Betriebsbedingungen hinterlegt, die bei aktuellen Kennfeldmessungen verwendet werden [27]. Die OCV-Werte sind bei Temperaturen von 650 °C, 700 °C, 750 °C, 750 °C, 800 °C und 850 °C hinterlegt. Die Gaszusammensetzungen auf Oxid- und Brenngasseite sind Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1: Oxid- und Brenngaszusammensetzungen bei Kennfeldmessungen mit Reformat als Brenngas

Brenngas:	
Wasserstoff	15 Vol%
Kohlenstoffmonoxid	15 Vol%
Kohlenstoffdioxid	10 Vol%
Stickstoff	50 Vol%
Wasserdampf	10 Vol%
Oxidgas	
Sauerstoff	21 Vol%
Stickstoff	79 Vol%

4.5 Simulation der Widerstände

Bei der Berechnung von Betriebspunkten ohne Strombelastung werden vier verschiedene Einzelwiderstände berechnet: der ohmsche Widerstand, der Anoden- und Kathodenpolarisationswiderstand und der Gaskonzentrationswiderstand. Die im Simulationsprogramm hinterlegten Formeln und Parameter werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und erläutert.

4.5.1 Ohmscher Widerstand

Der ohmsche Widerstand wird mit Hilfe der Leitfähigkeiten der einzelnen Schichten einer SOFC-Ebene berechnet. Der ohmsche Widerstand wird über ein Schichtmodell simuliert. In Abbildung 19 ist das Schichtmodell einer SOFC-Brennstoffzellenebene mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht abgebildet.

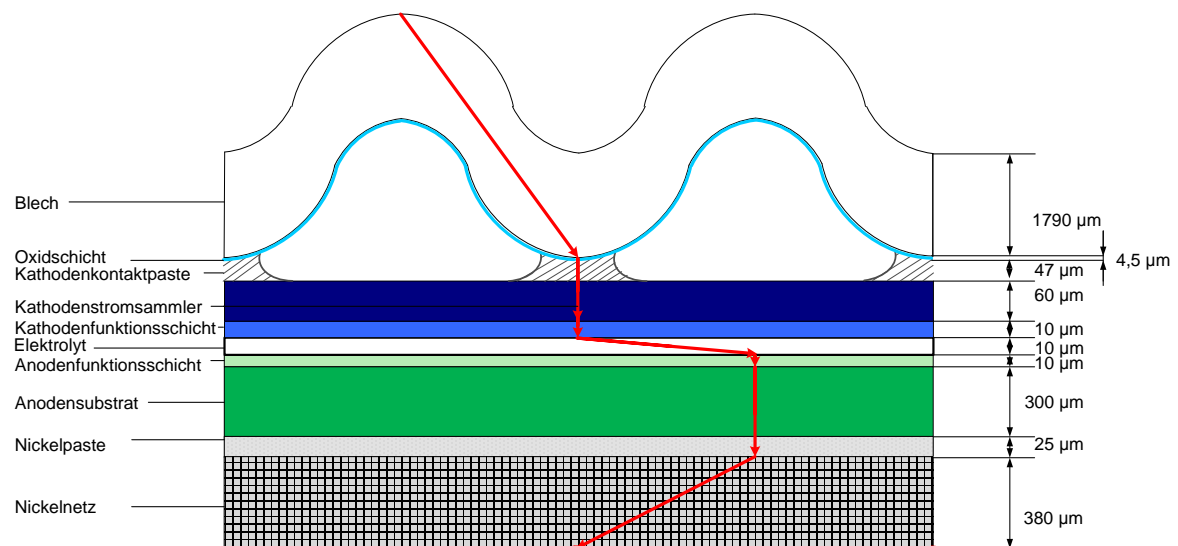


Abbildung 19: Schichtmodell einer Ebene einer SOFC-Brennstoffzelle mit LSM-Kathode und die zugehörigen Schichtdicken mit eingezeichnetem Pfad der Elektronen [2]

Der Schichtwiderstand jeder einzelnen Ebene kann bei einer bestimmten Temperatur mit Gl. (50) berechnet werden.

$$R_{\Omega}(T) = \frac{d}{\sigma_{\text{kor}}(T) \cdot A} = \rho(T) \cdot \frac{d}{A} \quad (50)$$

- $\sigma_{\text{kor}}(T)$: temperaturabhängige korrigierte Leitfähigkeit [S/m]
- d : Schichtdicke [m]
- A : Fläche [m²]
- $\rho(T)$: temperaturabhängiger spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{m}$]

Die korrigierte Leitfähigkeit ist dabei die mit einer Porositätskorrektur berechnete Leitfähigkeit einer Schicht. Die korrigierte Leitfähigkeit wird mit Gl. (51) berechnet [3]:

$$\sigma_{korrr} = \sigma \cdot \frac{1}{f} = \sigma \cdot \frac{1 - \frac{p}{2}}{(1 - p)^2} \quad (51)$$

σ : Leitfähigkeit [S/m]
 f : Korrekturfaktor [-]
 p : Schichtporosität [-]

Zur Berechnung der Leitfähigkeiten wurden im Simulationsprogramm Polynome hinterlegt, die auf Literaturwerten beruhen. In Abbildung 20 sind beispielhaft für Crofer H, Crofer 22 und Nickel die Literaturwerte für die Leitfähigkeiten und die im Simulationsmodell hinterlegten Polynome abgebildet.

Die Literaturwerte für die Leitfähigkeiten, die Schichtdicken und aktiven Flächen sowie die Porositäten der einzelnen Schichten der SOFC-Ebenen können den Kapiteln 4.5.1 und B entnommen werden.

Die Schichtwiderstände sind in Reihe geschaltet, daher kann man alle Schichtwiderstände addieren und erhält somit den gesamten ohmschen Widerstand. Das Schichtmodell kann durch Modifikation der Ebenen sehr leicht auf unterschiedliche Stackkonfigurationen angepasst werden. Im Simulationsmodell können die Eigenschaften der einzelnen Schichten über eine änderbare Tabelle eingesehen und angepasst werden.

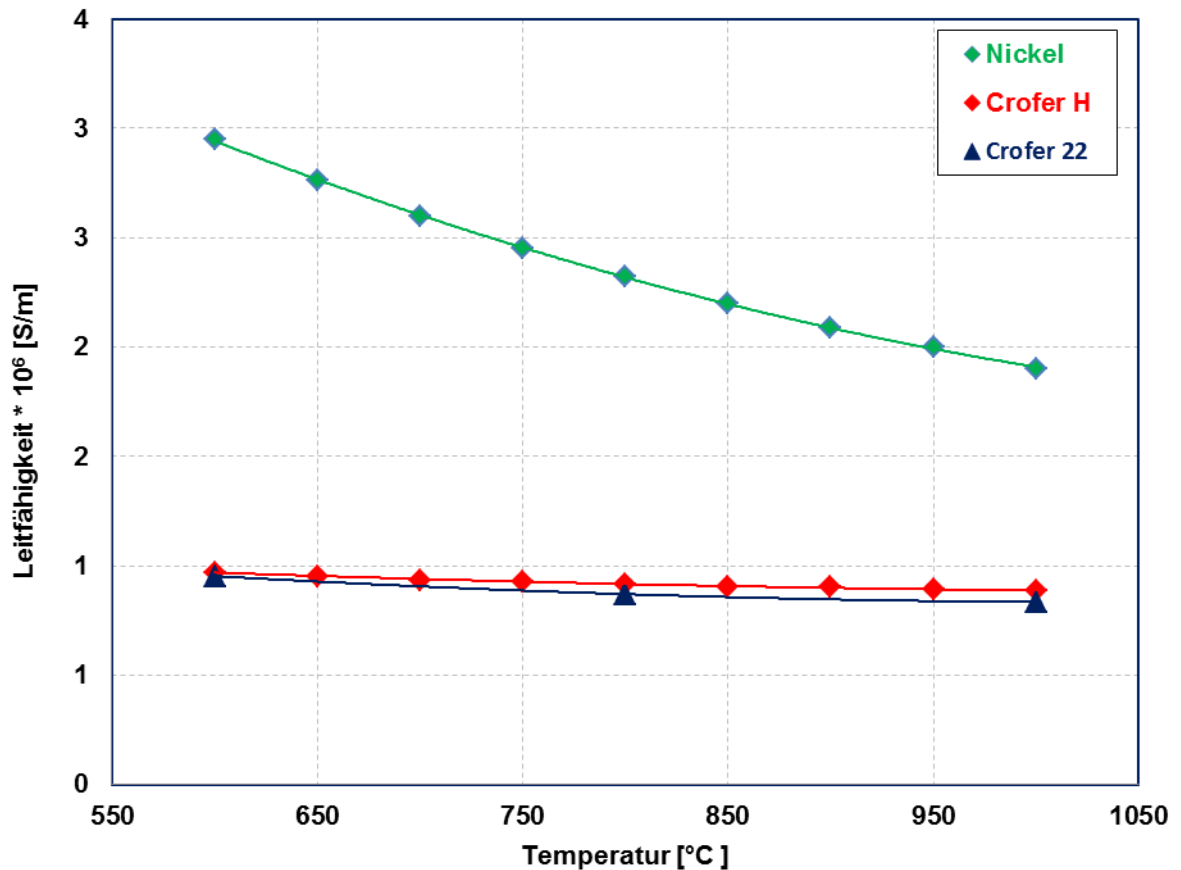


Abbildung 20: Literaturwerte für die Leitfähigkeiten von Nickel, Crofer 22 und Crofer H (Symbole) sowie die im Simulationsmodell hinterlegten Polynome (durchgezogene Linie)

4.5.2 Anodenpolarisationswiderstand

Der Anodenpolarisationswiderstand der SOFC-Brennstoffzelle wird nach Ch. Rechenauer [28] durch Gl. (52) berechnet:

$$R_p(A) = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \frac{1}{k_a} \cdot \left(\frac{p_{0,H_2}}{p_{H_2}} \right)^{m_A} \cdot e^{\frac{E_{Akt,A}}{R \cdot T}} \quad (52)$$

k_A :	Vorfaktor [A/m ²]
m_A :	Exponent $\approx 0,25$ (empirisch)
p_{0,H_2} :	Wasserstoffpartialdruck bei Standardbedingungen [Pa]
p_{H_2} :	Wasserstoffpartialdruck [Pa]
$E_{Akt,A}$:	Aktivierungsenergie [J/mol]

Der Vorfaktor k_A und die Aktivierungsenergie $E_{Akt,A}$ sind materialspezifische Parameter, auf die in Kapitel 4.8.1 näher eingegangen wird.

4.5.3 Kathodenpolarisationswiderstand

Der kathodische Polarisationswiderstand berechnet sich nach A. Sawata et al. [29] durch Gl. (53):

$$R_p(K) = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \frac{1}{k_k} \cdot \left(\frac{p_{0,O_2}}{p_{O_2}} \right)^{m_k} \cdot e^{\frac{E_{Akt,K}}{R \cdot T}} \quad (53)$$

k^K :	Vorfaktor [A/m ²]
m^K :	Exponent $\approx 0,25$ (empirisch)
p_{0,O_2} :	Sauerstoffpartialdruck bei Standardbedingungen [Pa]
p_{O_2} :	Sauerstoffpartialdruck [Pa]
$E_{Akt,K}$:	Aktivierungsenergie [J/mol]

Ebenso wie bei der Berechnung des Anodenpolarisationswiderstandes sind der Vorfaktor k_k und die Aktivierungsenergie $E_{Akt,K}$ materialspezifische Parameter. Auf die Wahl der Parameter wird in Kapitel 4.8.1 näher eingegangen.

4.5.4 Gaskonzentrationswiderstand

Der Gaskonzentrationswiderstand berechnet sich nach [30] mit Gl. (54):

$$R_{GC} = \left(\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{d_t}{D(T) \cdot p \cdot x_{H_2O} \cdot (1 - x_{H_2O})} \quad (54)$$

d_t :	Diffusionslänge [m]
$D(T)$:	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
p :	Druck [Pa]
x_{H_2O} :	Stoffmengenanteil von Wasser

Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient wird mithilfe der Messungen von Wilke und Lee [31], [32] gewählt. Bei 750 °C Betriebstemperatur ist der Diffusionskoeffizient 5,24 cm²/s. Die Abschätzung der Diffusionslänge erfolgt in Kapitel 4.8.1.

4.6 Simulation der Überspannungen

Die Zellspannung ist nach Gleichung (7) die OCV abzüglich der Überspannungen. Zur Simulation der Kennlinien ist daher die Berechnung der einzelnen Überspannungen notwendig. Im folgenden Kapitel ist erläutert wie die Überspannungen berechnet werden und welche Formeln im Simulationsmodell hinterlegt wurden.

4.6.1 Aktivierungsüberspannung

Die Aktivierungsüberspannung wird mit Gl. (55) nach [33] berechnet. Diese ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (10)), wenn der Symmetriefaktor α gleich 0,5 und die Anzahl der übertragenen Elektronen gleich zwei gewählt wird.

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{i}{i_0} + \sqrt{\left(\frac{i}{i_0} \right)^2 + 4} \right] \right\} \quad (50)$$

η_{act} : Aktivierungsüberspannung [V]

i : Stromdichte [A/cm²]

i_0 : Austauschstromdichte [A/cm²]

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der simulierten Aktivierungsüberspannungen bei drei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Austauschstromdichte wurde nach [33] als 0,28 A/cm² angenommen.

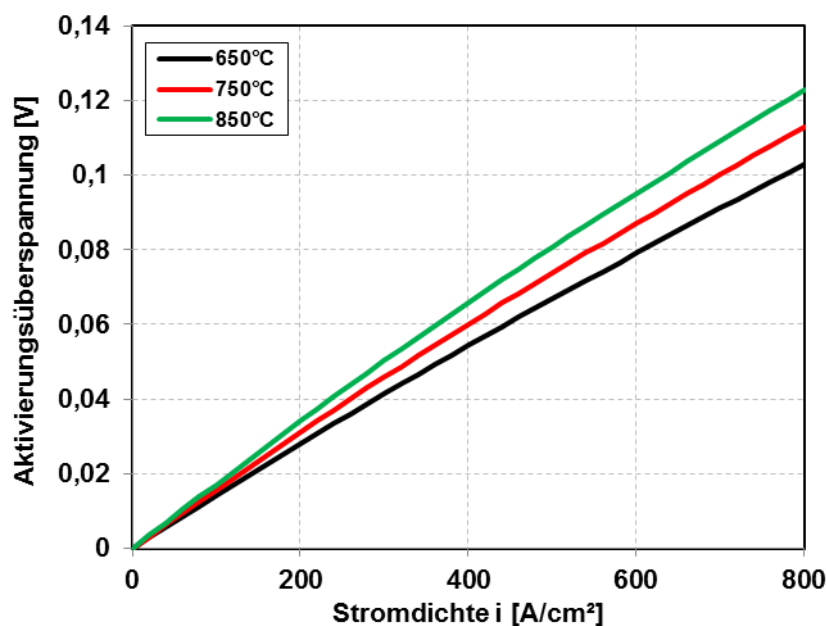


Abbildung 21: Mit Gl. (50) simulierter Verlauf der Aktivierungsüberspannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte

4.6.2 Anodenseitige Konzentrationsüberspannung

Konzentrationspolarisation tritt auf der Anodenseite aufgrund des langsamen Massentransports der Reaktanden oder Produkte durch die poröse Anode auf. Die Konzentrationsüberspannung auf der Kathodenseite wird durch Umformung aus der Butler-Volmer-Gleichung gewonnen. Es ergibt sich nach [33] Gl. (56):

$$\eta_{conc,A} = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_{as}}\right) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(1 + \frac{p_{H_2}^0 \cdot i}{p_{H_2O}^0 \cdot i_{as}}\right) \quad (56)$$

i : Stromdichte [A/cm²]

i_{as} : Anodenseitige Grenzstromdichte [A/cm²]

$p_{H_2}^0$: Wasserstoffpartialdruck außerhalb der Anodenoberfläche [Pa]

$p_{H_2O}^0$: Dampfpartialdruck außerhalb der Anodenoberfläche [Pa]

mit:

$$i_{as} = \frac{2 \cdot F \cdot p_{H_2O}^0 \cdot D_{H_2-H_2O}^{eff}}{R \cdot T \cdot l_a} \quad (57)$$

$D_{H_2-H_2O}^{eff}$: effektiver binärer Diffusionskoeffizient von Wasserstoff und Wasser [m²/s]

l_a : Dicke der Anode [m]

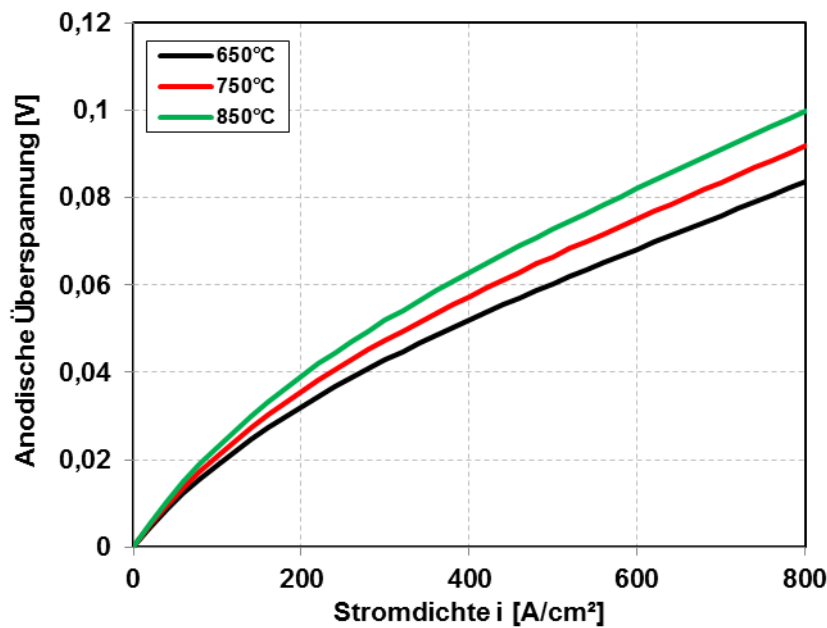


Abbildung 22: Simulation der anodischen Konzentrationsüberspannung

Die anodenseitige Grenzstromdichte bei einer anodensubstratgetragenen Brennstoffzelle ist nach [33] gegeben zu 5,77 A/cm². Abbildung 22 zeigt den mit Gl. (56) simulierten Verlauf der anodischen Konzentrationsüberspannung bei 650 °C, 750 °C und 850 °C.

4.6.3 Kathodenseitige Konzentrationsüberspannung

Die kathodenseitige Konzentrationsüberspannung wird mit Gl. (58), die aus der Butler-Volmer Gleichung (Gl. (10)) abgeleitet ist, modelliert [34], [35], [36].

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{Akt}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{0,O_2}}\right)^a \cdot \left[\exp\left(\frac{\beta_a \cdot 2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{conc,K}\right) - \exp\left(\frac{\beta_c \cdot 2 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{conc,K}\right) \right] \quad (58)$$

i_0 :	Austauschstromdichte [A/m ²]
E_{Akt} :	Aktivierungsenergie [J/mol]
a :	Exponent [-]
$\beta_{a,c}$:	Symmetriefaktor [-]

Die Austauschstromdichte ist $1,5183 \cdot 10^{10}$ A/m², die Aktivierungsenergie beträgt $1,3553 \cdot 10^5$ J/mol. Die Symmetriefaktoren sind 0,5, daher kann Gl. (59) explizit nach der kathodenseitigen Konzentrationsüberspannung $\eta_{conc,K}$ aufgelöst werden. Es ergibt sich:

$$\eta_{conc,K} = \frac{R \cdot T}{F \cdot \operatorname{asinh}\left(\frac{i}{i_0} \cdot \frac{E_{Akt}}{R \cdot T}\right)} \quad (59)$$

Die mit Gl. (59) simulierten kathodischen Konzentrationsüberspannungen bei 650 °C, 750 °C und 800 °C zeigt Abbildung 23. Die kathodische Konzentrationsüberspannung zeigt im Vergleich zur anodischen Konzentrationsüberspannung (Abbildung 22) und zur Aktivierungsüberspannung (Abbildung 21) die größte Abhängigkeit von der Temperatur.

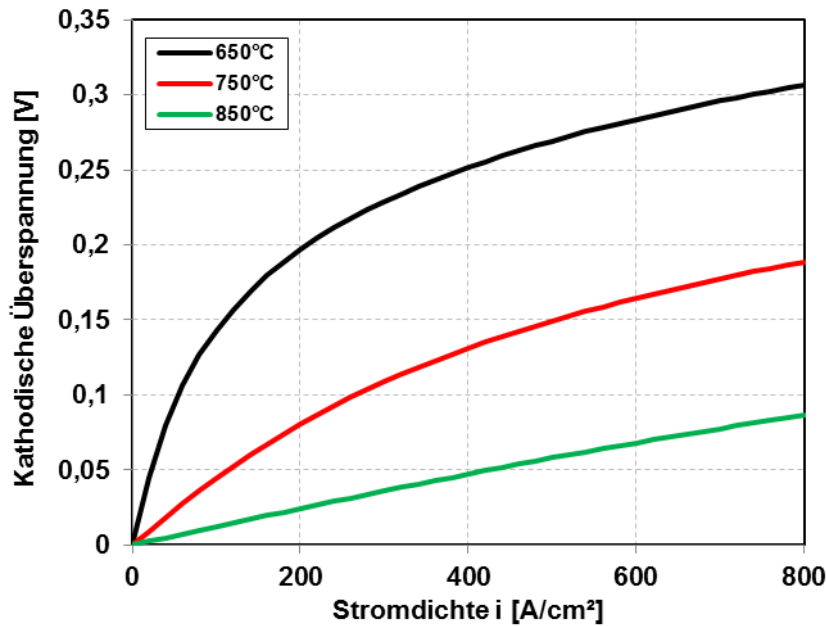


Abbildung 23: Simulierte Werte für die kathodische Konzentrationsüberspannung

4.7 Simulation von Kennlinien

Neben der Berechnung von Einzelwiderständen an einem Betriebspunkt kann das Simulationsprogramm auch Kennlinien berechnen. Die Kennlinien werden zwischen vom Nutzer vorgegebenen Anfangs- und Endstromdichten simuliert. Die Spannungen werden von der Anfangs- bis zur Endstromdichte in Schritten von 20 mA/cm² berechnet und graphisch ausgegeben.

Bei der Aufnahme von Kennlinien kommt es aufgrund der ablaufenden exothermen Reaktion in der Brennstoffzelle und der Innenwiderstände der Zelle zu einer Temperaturerhöhung im Stack. In Abbildung 24 ist die Temperaturerhöhung während der Aufnahme einer Kennlinie abgebildet. Die ausgefüllten Datenpunkte entsprechen den in [37] gemessenen Temperaturen in einem Stack während der Belastung. Die durchgezogene Linie zeigt die im Simulationsmodell hinterlegte Funktion zur Berechnung der Temperatur im Stack in Abhängigkeit vom Strom.

Alle auftretenden Widerstände und Überspannungen in der Brennstoffzelle sind temperaturabhängig. Aufgrund des Temperaturanstiegs bei Belastung werden daher bei jedem Datenpunkt der Kennlinie die Überspannungen neu berechnet. Dies ist im Simulationsprogramm in Form einer Schleife realisiert, bei der für jeden Datenpunkt zunächst die herrschende Temperatur im Stack bestimmt wird. Anschließend werden die für die Kennlinie benötigten Werte berechnet und in einer Matrix gespeichert.

Die Werte aus [37] wurden bei einem Stack mit 27 Ebenen in einer der Mittelebenen gemessen. Bei Brennstoffzellen mit weniger Ebenen ist die Aufheizung während der Belastung geringer. Zusätzlich ist im Simulationsmodell derzeit kein Unterschied zwischen Mittel- und Randebenen implementiert. Im realen Experiment werden jedoch Leistungsunterschiede von bis zu 20 % zwischen Mittel- und Randebenen beobachtet [38]. Der Unterschied in der Temperaturerhöhung zwischen Mittel- und Randebenen durch den Stromfluss kann teilweise bis zu 20 °C betragen.

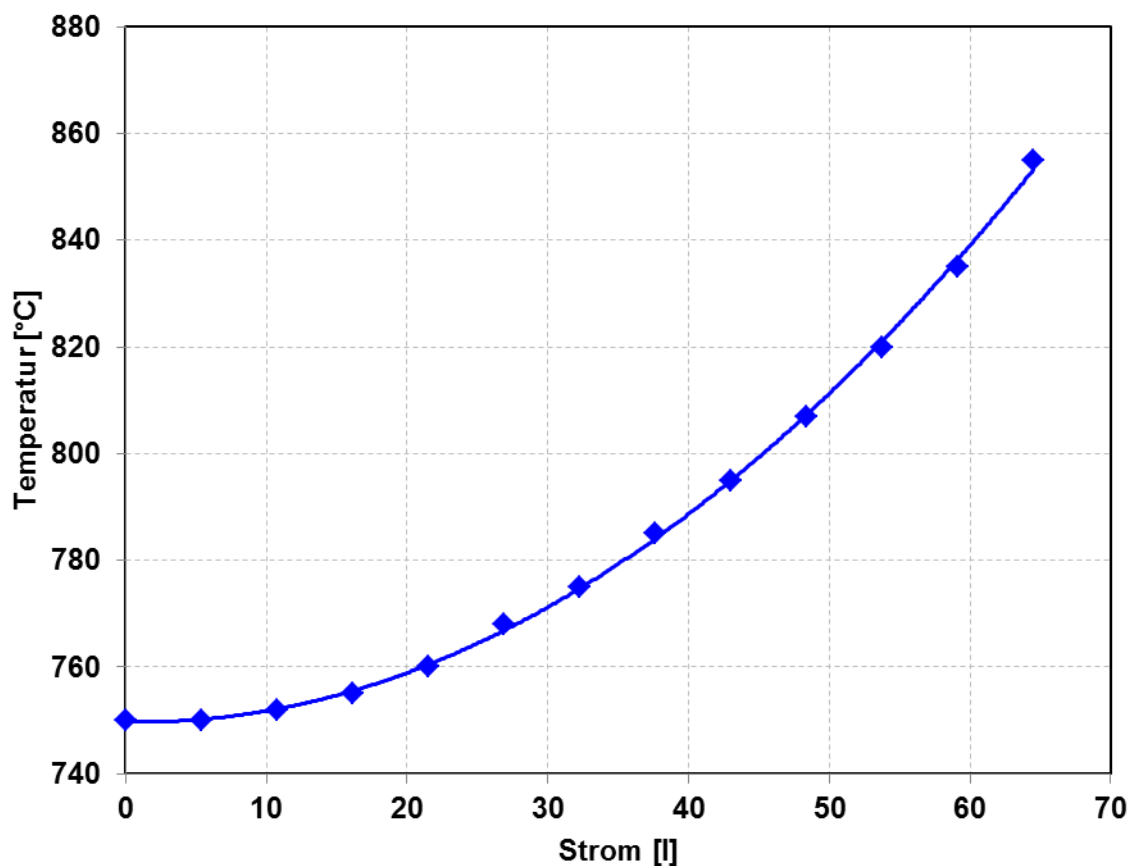


Abbildung 24: Temperaturanstieg während der Belastung bei einer Kennlinie

Die Überspannungen an jedem Datenpunkt werden von der berechneten OCV abgezogen (Gl. (7)). Dies ergibt dann die simulierte U-i-Kennlinie. Ein Vergleich von Kennlinien erfolgt im Kapitel 4.8.2.

4.8 Validierung der Simulation

Im folgenden Kapitel werden die simulierten Einzelwiderstände mit den Messwerten aus den implementierten Impedanzmessungen verglichen. Die gewählten Simulationsparameter werden näher beschrieben. Im Anschluss an die Simulation und Validierung der offenen

Zellspannungen, Einzelwiderstände und Überspannungen wird ein Vergleich zwischen einer simulierten und einer gemessenen Kennlinie vorgenommen. Als übergreifender Vergleich erfolgt dann die Einordnung der Simulationsergebnisse in die kumulierten Messergebnisse der in den letzten Jahren vermessenen Stacks. Die Einordnung erfolgt anhand von Eigenschaftsdiagrammen, in denen stackcharakteristische Größen aufgetragen sind.

4.8.1 Vergleich der offenen Zellspannungen

Zunächst erfolgt der in Abbildung 25 gezeigte Vergleich der gemessenen und simulierten OCV-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Symbole zeigen die gemessenen OCV-Werte, die durchgezogenen Linien stehen für die simulierten Werte. Die OCVs für den Betrieb mit Stickstoff und Wasserstoff (grüne und rote Linie) wurden wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben mithilfe der Nernst-Gleichung berechnet. Die OCVs für den Reformatbetrieb wurde nach Kapitel 4.4.2 durch das Fremdprogramm CANTERA ermittelt. Der Anteil von Wasser im befeuchteten Brenngas (grüne Linie) beträgt 3 %. Der Vergleich der Werte erfolgt bei den für die SOFC-Brennstoffzelle üblichen Temperaturen zwischen 650 °C und 800 °C.

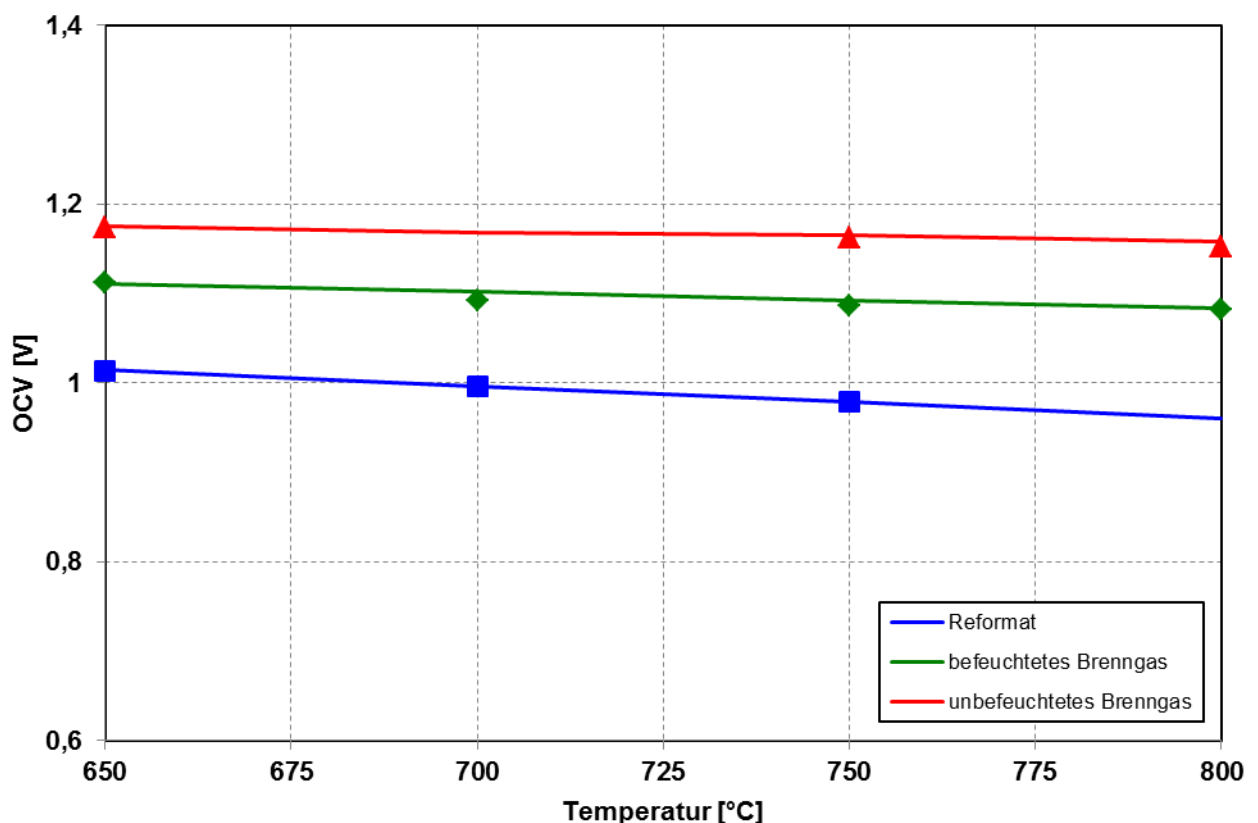


Abbildung 25: Vergleich der simulierten (Linie) und gemessenen (Symbole) offenen Zellspannungen bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen

Abbildung 25 zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Werten. Die maximale Abweichung zwischen gemessener und simulierter OCV ist in

diesem Diagramm bei einer Temperatur von 700 °C beim Betrieb mit befeuchtetem Brenngas zu sehen. Die maximale Abweichung beträgt 0,8 %. Die Implementierung der OCV-Berechnung kann somit als validiert angesehen werden.

4.8.2 Vergleich der Widerstände bei OCV

Zunächst erfolgt die Validierung des ohmschen Widerstands. Zu diesem Zweck wurden mithilfe des in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Schichtmodells ohmsche Widerstände bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt.

In Abbildung 25 ist der Abgleich der gemessenen ohmschen Widerstände eines LSCF-Stacks mit Chromabdampfsperrschicht im Vergleich zu den simulierten Werten gezeigt. Dabei wird angenommen, dass die Chromabdampfsperrschicht aus $\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ besteht [19].

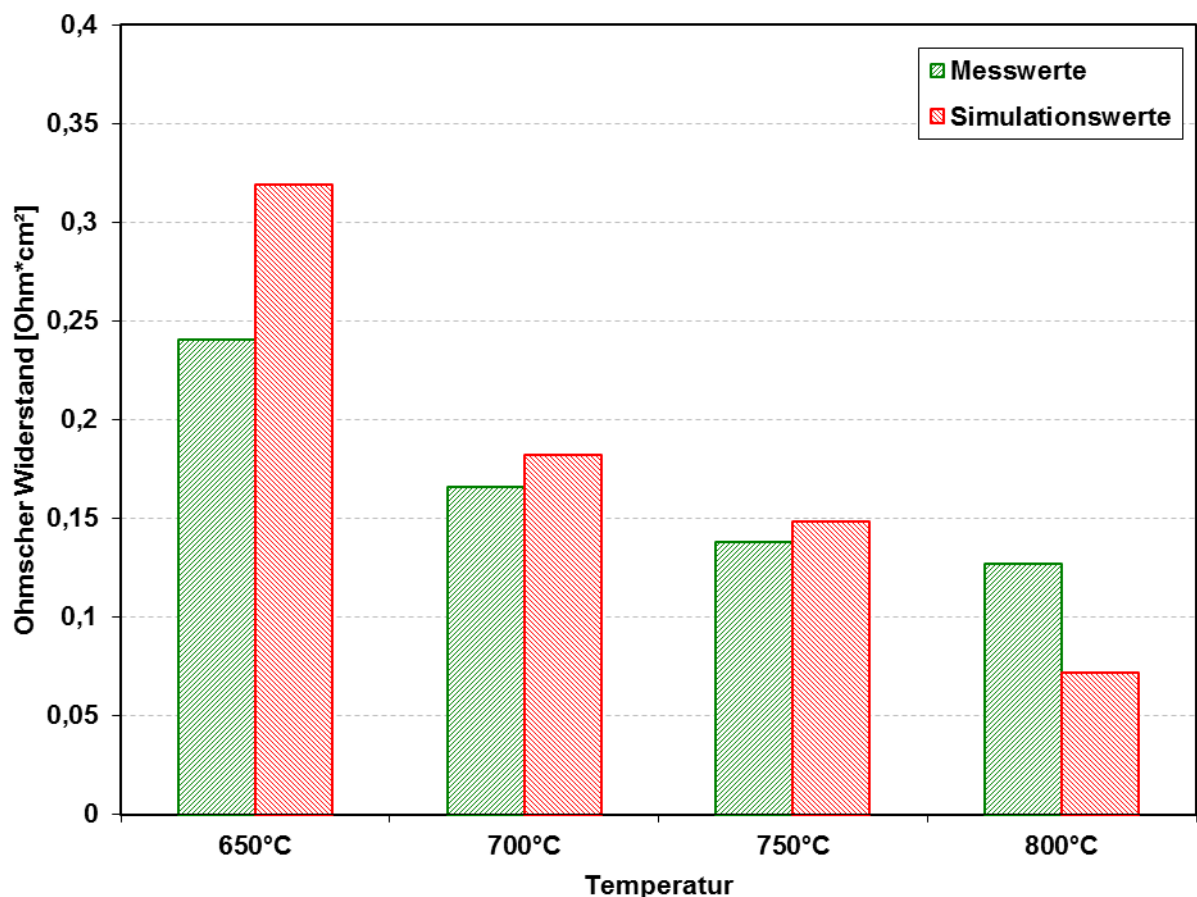


Abbildung 26: Vergleich der gemessenen und simulierten ohmschen Widerstände bei verschiedenen Temperaturen eines Stacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht. Der ohmsche Widerstand ist neben der Leitfähigkeit und der Fläche der jeweiligen Werkstoffe auch von der Schichtdicke und der Porosität der Werkstoffe abhängig. Porosität der Werkstoffe und Schichtdicke einzelner Schichten können sich im Betrieb verändern. Im Laufe des

Betriebs bildet sich bei dem verwendeten metallischen Interkonnektor aus Crofer 22 APU eine wachsende Chromoxidschicht. Diese Oxidschicht hat eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit [19], [10]. Im Vergleich zu den anderen Zellkomponenten ist die Leitfähigkeit der Oxidschicht jedoch niedrig. Daher ist das Anwachsen der Oxidschicht maßgeblich für den Anstieg des ohmschen Widerstands während des Betriebs. In Tabelle 2 sind die Schichtdicken und Porositäten aufgeführt, die bei der Simulation der ohmschen Widerstände verwendet wurden.

Tabelle 2: Schichtdicken und Porositäten des simulierten Stacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht

Schicht	Material	Porosität [Vol%]	Schichtdicke [m]
Blech	Crofer 22 APU	0	0,0018
Oxidschicht	Cr_2O_3	0	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Chromabdampfsperrschicht	$\text{CuMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	0	$5 \cdot 10^{-7}$
Kathodenfunktionsschicht	LSCF	20	$3 \cdot 10^{-5}$
Elektrolyt	YSZ	3	$1 \cdot 10^{-5}$
Anodenfunktionsschicht	Ni+YSZ	33	$1 \cdot 10^{-5}$
Anodensubstrat	Ni+YSZ	33	$4 \cdot 10^{-4}$
Nickel-Paste	Ni	0	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Nickel-Netz	Ni	0	$3,8 \cdot 10^{-4}$

Die Schichtdicken des Bipolarblechs, der Nickelpaste und des Nickelnetzes wurde dem Stackbauprotokoll des jeweiligen Stacks entnommen. Die Schichtdicke der Chromabdampfsperrschicht wurde aus [19] entnommen. Die Werte für die Dicke der Kathodenfunktionsschicht, des Elektrolyten, der Anodenfunktionsschicht und des Anodensubstrats stammt von am DLR aufgenommenen Rasterelektronenmikroskop-Messungen (REM). Die Schichtdicke der Oxidschicht wird als Variable behandelt, die in Abhängigkeit von der Betriebszeit angepasst werden kann. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 25 wurden mit einer Oxidschichtdicke von 15 μm berechnet. Insbesondere bei der Standardbetriebstemperatur von 750 °C konnte eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messergebnissen erzielt werden, die prozentuale Abweichung zwischen simuliertem und gemessenem ohmschen Widerstand beträgt 7 %.

Bei den Messergebnissen für den ohmschen Widerstand aus Impedanzmessungen ist zu beachten, dass die Messungen sehr störanfällig sind. Der ohmsche Widerstand wird bei der Impedanzspektroskopie bei hohen Frequenzen aufgenommen. Aufgrund der hohen Störanfälligkeit weisen die Messwerte nach der Auswertung mit dem Fit eine Streubreite auf. Daher

können die gezeigten Simulationswerte gut zur Abschätzung des ohmschen Widerstands im Stack genutzt werden.

Weitere Simulationsergebnisse von Stacks mit LSM-Kathode sind in Anhang C aufgeführt.

In einem zweiten Schritt werden der Anoden- und Kathodenpolarisationswiderstand validiert. Für die Simulation des Anodenpolarisationswiderstands wird Gleichung (52) verwendet (s. Kapitel 4.5.2). Für das Anodenmaterial NiO+YSZ ist der Vorfaktor $2,1 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$ (28). Nach (39) liegt die Aktivierungsenergie E_{Akt} dieses Anodenmaterials zwischen 80 und 100 kJ/mol. Für die Simulation wurde daher eine Aktivierungsenergie von 95 kJ/mol angenommen.

Abbildung 26 zeigt den Vergleich der simulierten und gemessenen Anodenpolarisationswiderstände. Im Gegensatz zu Abbildung 25 wird die Simulation nicht mit dem Durchschnitt der Messwerte verglichen. Jeder Messwerte ist als einzelner Datenpunkt eingetragen. Dies zeigt die Streuung der Messwerte und die Lage des Simulationswerts zu den einzelnen Messwerten.

Der Kathodenpolarisationswiderstand wurde mit Gleichung (53) (s. Kapitel 4.5.3) berechnet. Es wurden Simulationen mit LSCF- und LSM-Kathode durchgeführt.

Für die LSCF-Kathode wurde ein Vorfaktor von 280000 A/m^2 angenommen [40]. Für die Aktivierungsenergie einer LSCF-Kathode gibt es sehr weit gestreute Literaturwerte. Diese reichen von 20 kJ/mol [41] über Werte zwischen 46 bis 63 kJ/mol [42] bis zu 135 kJ/mol [43] bzw. 205 kJ/mol [41]. Sehr gute Simulationsergebnisse wurden mit einer Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol erzielt, die gut zu den Literaturwerten aus [42] passen.

Für die Simulation der LSM-Kathode wurde ein Vorfaktor von 27000000 A/m^2 nach [13] und [44] und eine Aktivierungsenergie von 96,5 kJ/mol [45] gewählt.

Die Ergebnisse der Simulation der Kathodenpolarisationswiderstände für LSCF- bzw. LSM-Kathoden im Vergleich zu den implementierten Messwerten ist ebenfalls in Abbildung 26 zu sehen. Ebenso wie beim Anodenpolarisationswiderstand stimmen die Simulationsergebnisse gut mit den Messwerten überein und können für eine Abschätzung des Betriebsverhaltens eines Stacks herangezogen werden.

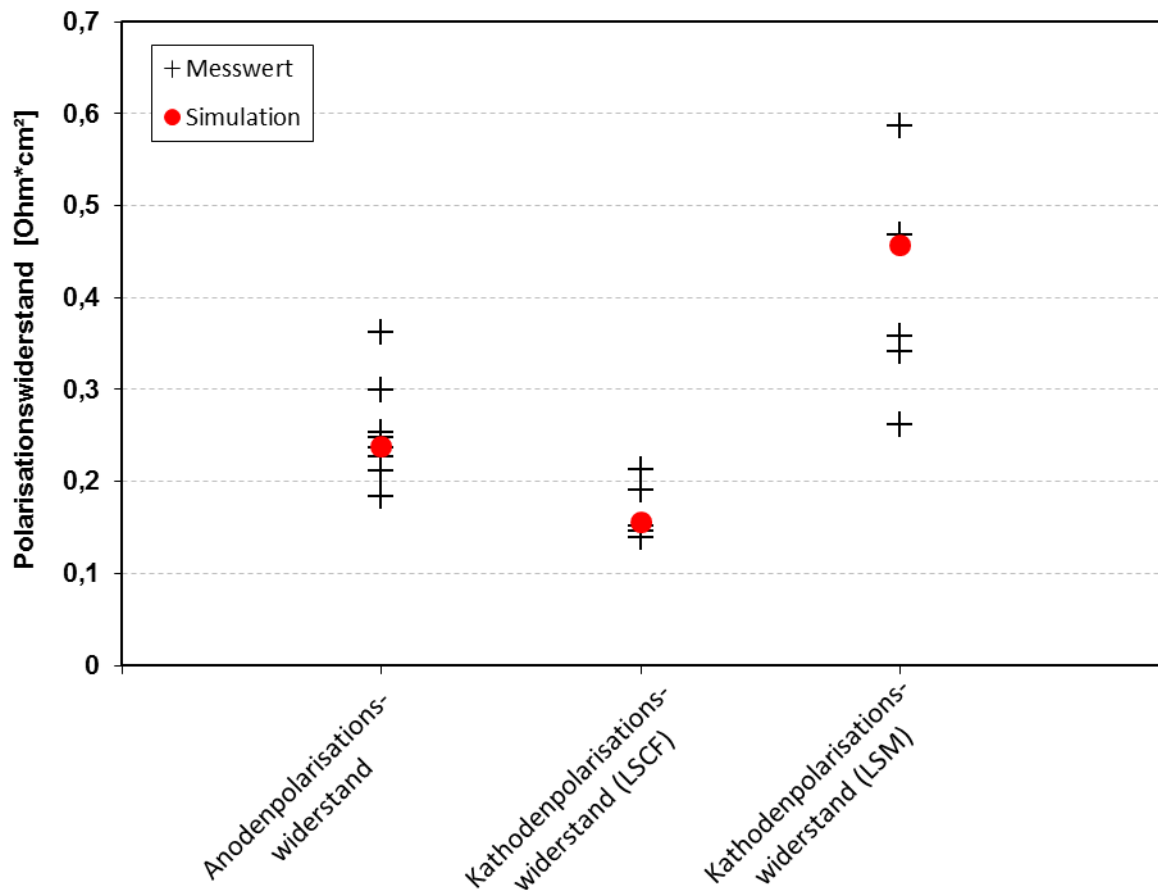


Abbildung 27: Vergleich von einzelnen Messwerten und Simulationswerten der Anoden- und Kathodenpolarisationswiderstände bei 750 °C

Zuletzt erfolgt die Validierung des Gaskonzentrationswiderstands. Abbildung 27 zeigt den Vergleich gemessener Gaskonzentrationsimpedanzen mit verschiedenen Simulationen. In einer ersten Simulation wurde die Diffusionslänge analog zu [30] mit 5 cm abgeschätzt. Der Wasserdampfanteil des Brenngases betrug bei dieser Simulation 3 Vol% des Gasstroms. Die mit diesen Parametern berechneten Gaskonzentrationswiderstände sind in Abbildung 27 blau dargestellt, sie sind um den Faktor zwei bis drei größer als die gemessenen Gaskonzentrationsimpedanzen.

Um die Gaskonzentrationsimpedanz weiter zu untersuchen, wurde in den anderen beiden Simulationen die Diffusionslänge bzw. die Befeuchtung variiert. Die Berechnung mit einer reduzierten Diffusionslänge von 1,7 cm ergab eine gute Übereinstimmung. Um die große Abhängigkeit der Gaskonzentrationsimpedanz vom Wassergehalt zu illustrieren, wurde eine weitere Berechnung mit einem Befeuchtungsanteil von 9 % durchgeführt. Die Diffusionslänge wurde bei 5 cm belassen. Die resultierenden Werte sind braun dargestellt. Auch mit dieser Simulation konnte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erzielt werden.

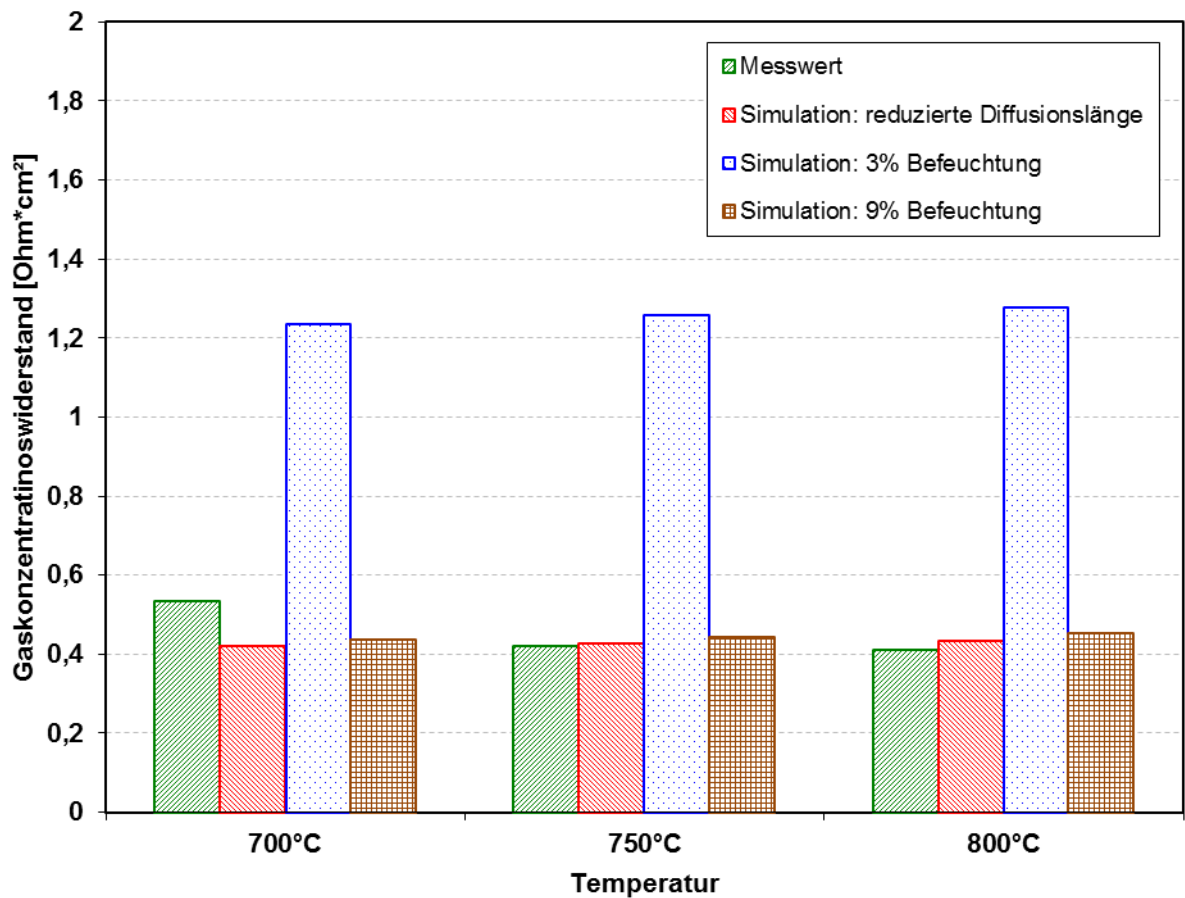


Abbildung 28: Vergleich von gemessenen und simulierten Gaskonzentrationswiderständen bei drei verschiedenen Temperaturen und mit Variation der Simulationsparameter

Um die starke Abhängigkeit der Gaskonzentrationsimpedanz vom Wassergehalt näher zu untersuchen, ist in Abbildung 28 die Gaskonzentrationsimpedanz in Abhängig vom Molanteil des Wasserdampfs aufgetragen. Die Kurve zeigt die mit Gleichung (54) berechnete Gaskonzentrationsimpedanz bei 750 $^{\circ}\text{C}$ und Umgebungsdruck. Die Gaskonzentrationsimpedanz zeigt ein Minimum bei einem Dampfanteil von 50 mol%. Vergrößert dargestellt ist der Bereich, in dem sich der Standardbetriebspunkt von 3 Vol% Brenngasbefeuchtung befindet. Zusätzlich ist eine Befeuchtung mit 9 Vol% eingezeichnet. Beide Betriebsbedingungen befinden sich in einem Abschnitt der Kurve mit sehr großer Steigung. Kleine Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Wassergehalts während der Messungen bedeuten eine große Änderung der gemessenen Gaskonzentrationsimpedanz. Dennoch ist für eine richtige Abschätzung der Gaskonzentrationsimpedanz eine Reduktion der Diffusionslänge zu empfehlen.

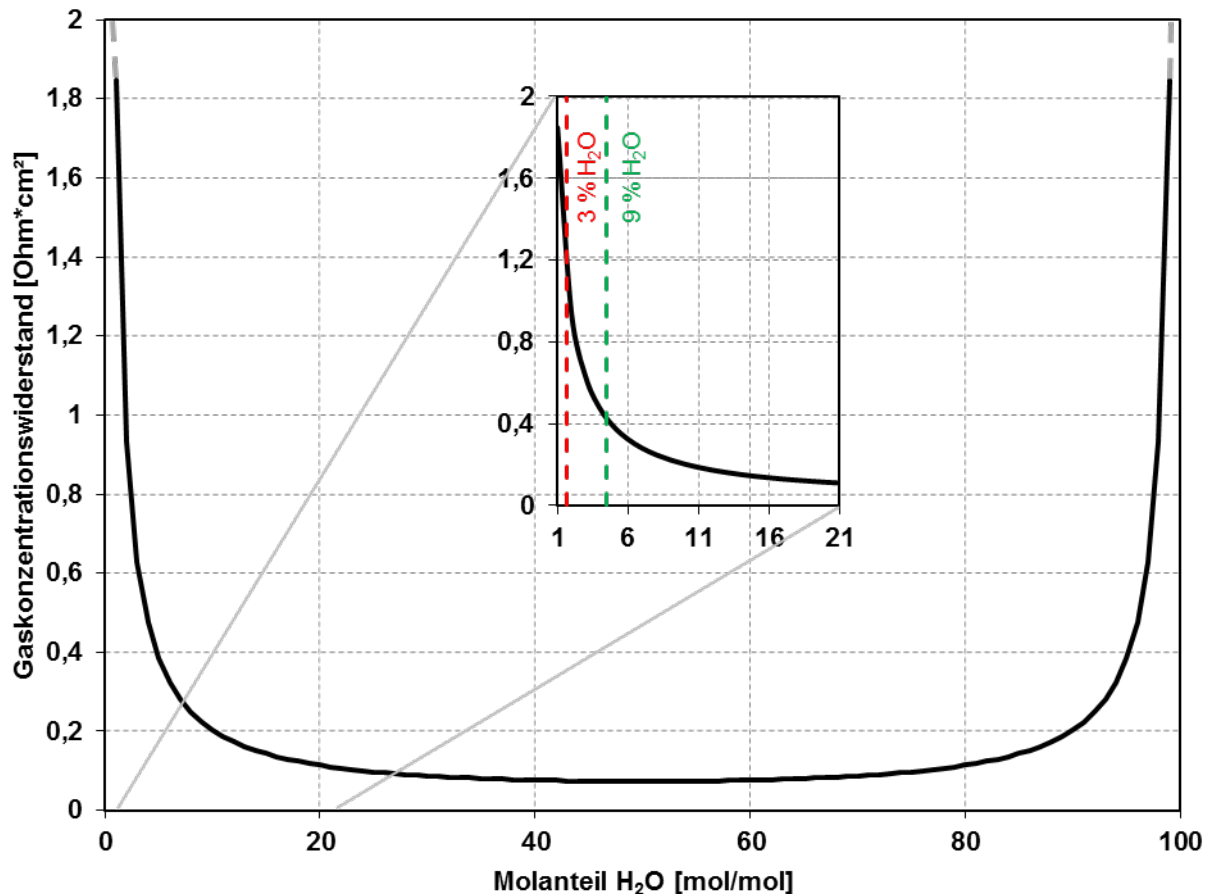


Abbildung 29: Verlauf des Gaskonzentrationswiderstands in Abhängigkeit vom Molanteil Wasserdampf im Brenngas bei 750 °C und Umgebungsdruck

4.8.3 Vergleich der Widerstände unter Strombelastung

Nach dem Vergleich der Widerstände bei OCV, erfolgt nun ein Vergleich der Widerstände im Betrieb. Im Simulationsprogramm werden, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, die Überspannungen berechnet. Die Widerstände können aus den Überspannungen berechnet werden, indem die Überspannungen nach dem Strom abgeleitet werden:

$$R_x = \frac{d\eta_x}{dI} \quad (60)$$

Um die simulierten und gemessenen Widerstände vergleichen zu können, wurden die bei einer Kennlinie ermittelten Überspannungen numerisch nach der Stromdichte abgeleitet.

Der aus der Aktivierungsüberspannung berechnete Widerstand entspricht dem gemessenen ohmschen Widerstand. Der simulierte Gaskonzentrationswiderstand der Kathode kann dem Kathodenpolarisationswiderstand zugeordnet werden. Wie im Ersatzschaltbild (Abbildung 10) zu sehen, kann sowohl der Gaskonzentrationswiderstand als auch der Anodenpolarisati-

onswiderstand der Anodenseite zugeordnet werden. Daher werden die beiden gemessenen Widerstände addiert und mit dem simulierten Anodenkonzentrationswiderstand verglichen. Zusätzlich sind in Abbildung 25 noch der gemessene und der simulierte Gesamtwiderstand einander gegenüber gestellt.

Die simulierten Werte für den ohmschen Widerstand und die anodenseitigen Widerstände stimmen sehr gut überein. Der simulierte kathodenseitige Konzentrationswiderstand ist jedoch leicht höher als der gemessene Widerstand auf der Kathodenseite. Daraus folgend ist auch der gemessene Gesamtwiderstand niedriger als der simulierte. Bei dieser Gegenüberstellung ist zu beachten, dass im Simulationsprogramm keine Degradationeffekte berücksichtigt werden. Die gezeigten gemessenen Werte wurden aus Impedanzspektren zu Beginn des Betriebs ermittelt. Im Laufe des Betriebs nehmen die Einzelwiderstände jedoch zu, sodass bei höheren Betriebszeiten der simulierte Widerstand sogar kleiner als der gemessene sein kann (vgl. Kapitel 4.8.4). Dennoch können die simulierten Werte des Programms gut zur Untersuchung von SOFC-Brennstoffzellen herangezogen werden.

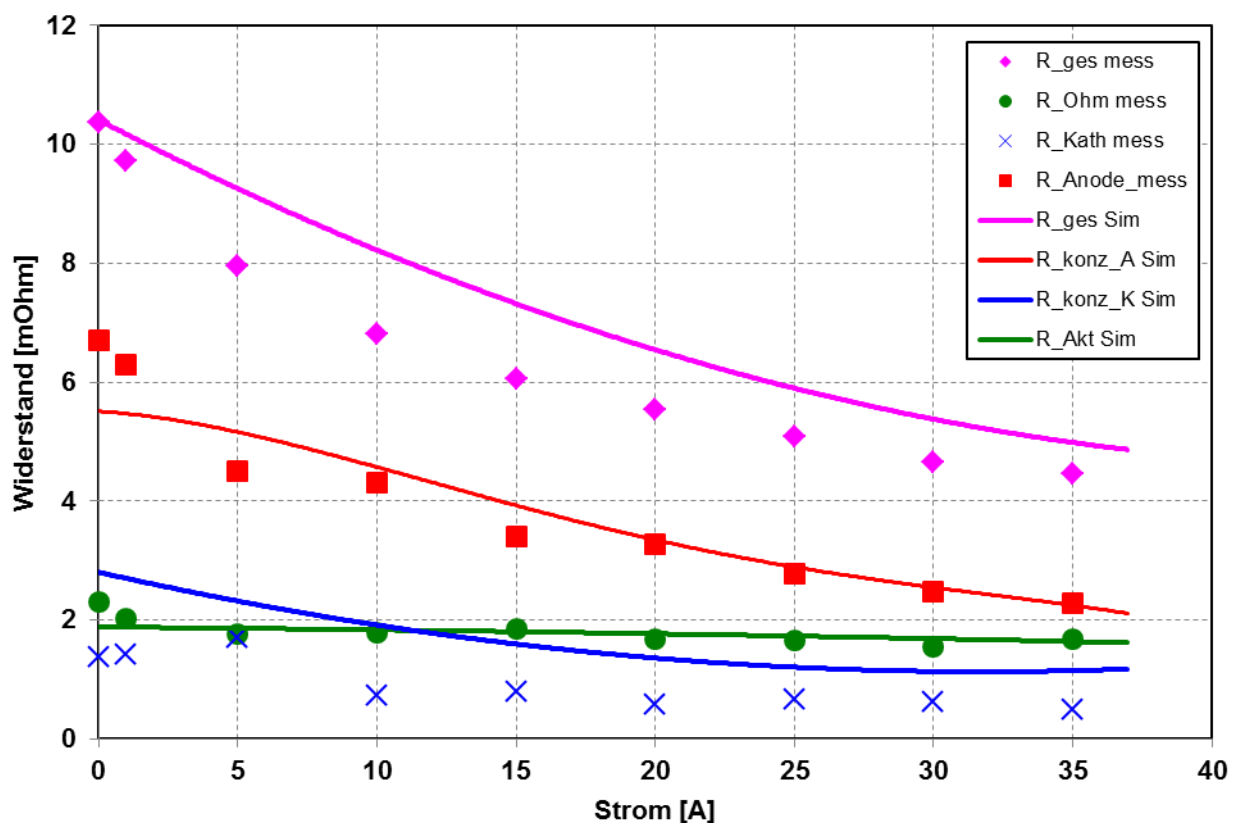


Abbildung 30: Vergleich der gemessenen und simulierten Widerstände, die aus den berechneten Überspannungen ermittelt wurden

4.8.4 Kennlinienvergleich

Abbildung 29 zeigt den Vergleich einer simulierten und einer gemessenen Ebenenkennlinie. Die Messung erfolgte bei einem 5-Ebenen-Shortstack mit einer LSCF-Kathode und ohne Chromabdampfsperrschicht. Die U-i-Kennlinie wurde bei einer Temperatur von 750 °C und mit einer Brenngaszusammensetzung von 1 H₂ + 1 N₂ (NLPM/Ebene) + 3 % H₂O aufgenommen. Die gemessene Ebenenkennlinie wurde bei einer Mittelebene aufgenommen. Der gezeigte Abgleich wurde nicht automatisch durch das Simulationsprogramm vorgenommen. Derzeit erfolgt durch das Simulationsprogramm nur eine automatische Ausgabe der simulierten Kennlinie (vgl. Kapitel 6).

Bei OCV stimmen die berechnete Kennlinie und die gemessene Kennlinie exakt überein. Somit kann die Berechnung der OCV als korrekt angesehen werden. Im weiteren Verlauf der Kennlinie zeigt die simulierte Kennlinie höhere Spannungen als die gemessene Kennlinie.

Bei einer Stromdichte von 750 mA/cm² beträgt die gemessene Spannung 0,681 V. Die simulierte Spannung hat einen Wert von 0,733 V. Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von ca. 7 %.

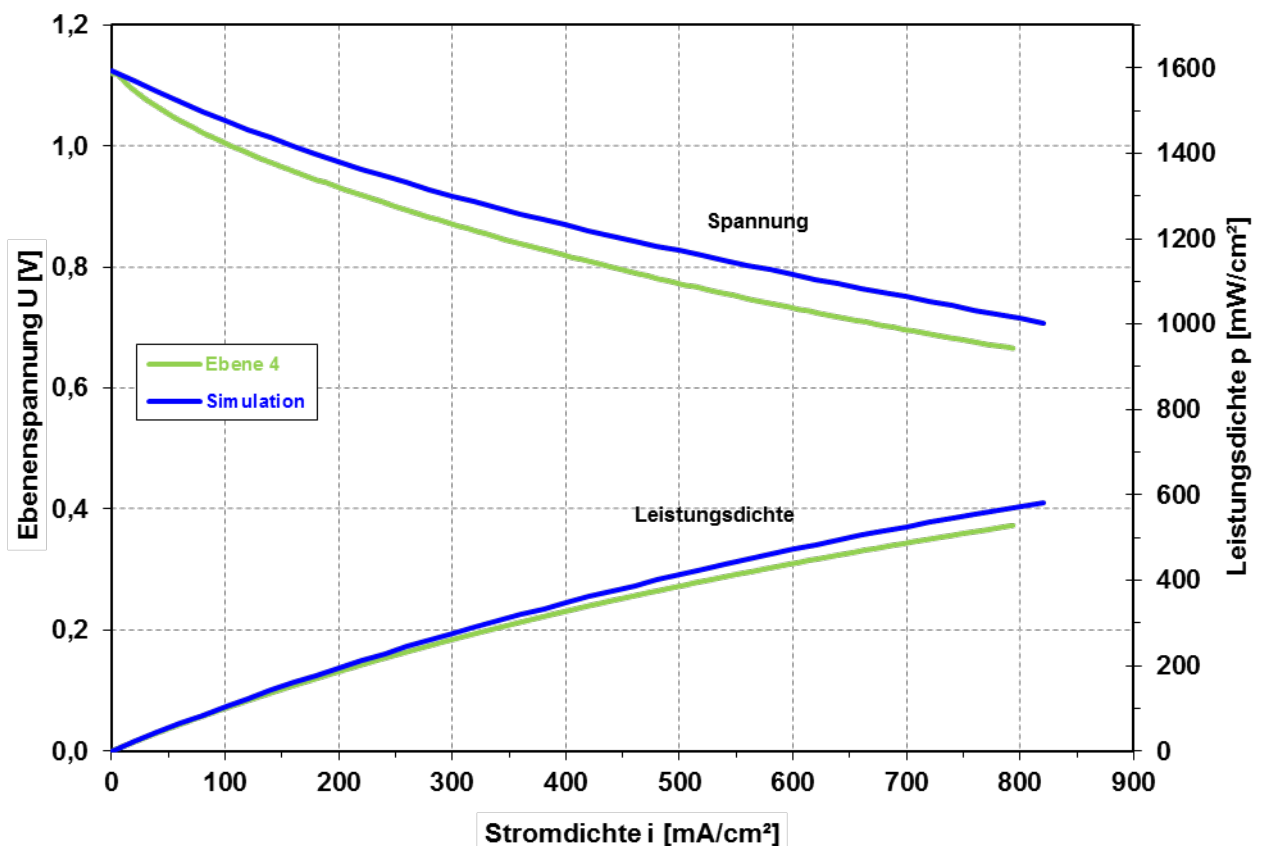
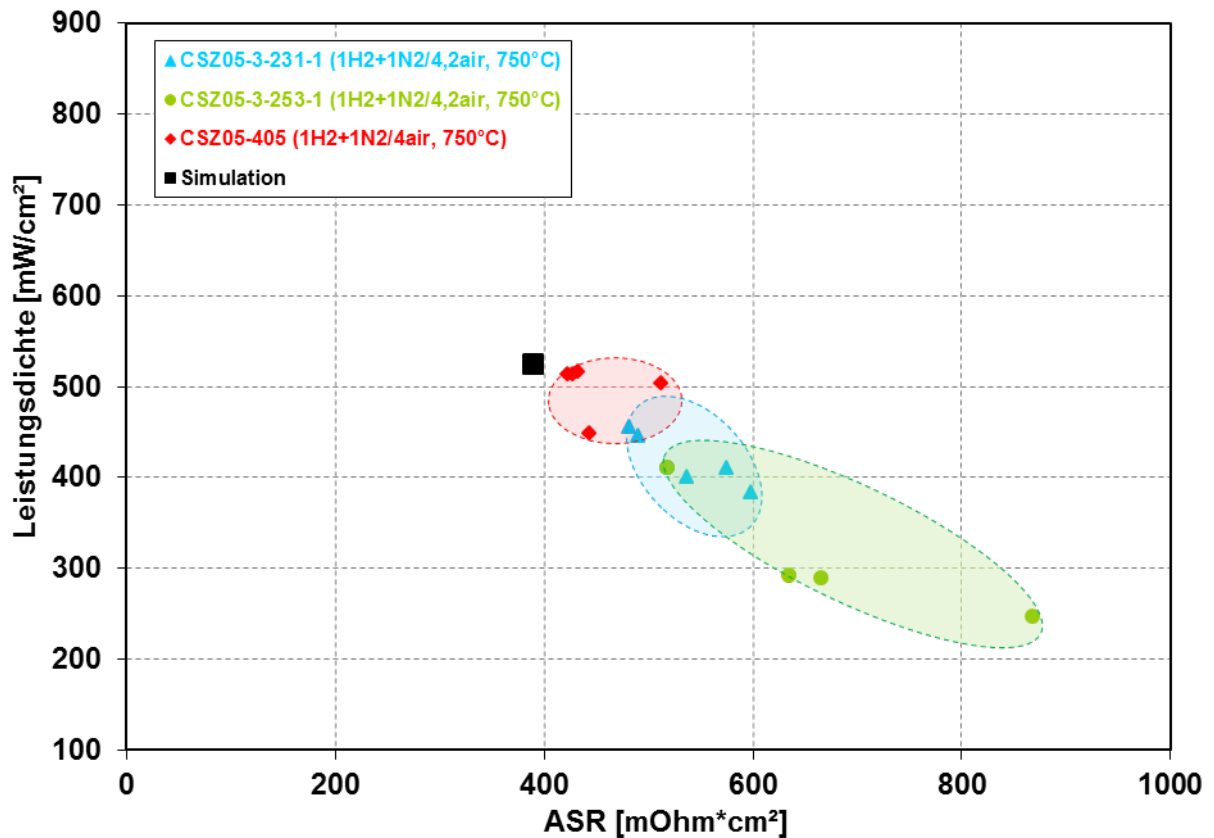


Abbildung 31: Vergleich von gemessener und simulierter Kennlinie bei 750 °C und einer Brenngaszusammensetzung von 5H₂ + 5N₂ + 3 % H₂O // 20 Luft (NLPM)

Die Unterschiede zwischen der simulierten und der gemessenen Ebenenkennlinie können auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen degradiert der Shortstack während des Betriebs, d.h. die Widerstände nehmen zu und die Leistung ab. Die hier gezeigte gemessene Kennlinie wurde nach einer Laufzeit von ca. 380 h aufgenommen. Die Verringerung der Leistung kann durch eine Versinterung der einzelnen Partikel in Anoden- und Kathodenfunktionsschicht erklärt werden. Außerdem vergrößert sich während des Betriebs die Oxidschicht, die eine geringere Leitfähigkeit aufweist als die anderen Schichten und somit den ohmschen Widerstand erhöht [19]. Zum anderen sind in dem Simulationsmodell keine Unterschiede zwischen Rand- und Mittelebenen implementiert, Randebenen bringen in Realität jedoch eine bis zu 20 % niedrigere Leistung als Mittelebenen [38]. Außerdem werden Leckagen des Stacks, die ebenfalls zu einer Leistungsminderung führen können, nicht berücksichtigt.

4.8.5 Eigenschaftsdiagramme

Um die Qualität der Simulation besser beurteilen und sie ins Verhältnis zu allen implementierten Messungen setzen zu können, werden im Folgenden die Simulationsergebnisse in Eigenschaftsdiagrammen dargestellt. In Abbildung 30 ist die Leistungsdichte über dem flächenspezifischen Widerstand von Stacks mit LSCF-Kathode und ohne Chromabdampfsperrschicht aufgetragen. Diese beiden Größen verhalten sich antiproportional zueinander. In der Abbildung sind in der gleichen Farbe jeweils die Messungen dargestellt, die zu einem Stack gehören. Es ist gut zu erkennen, dass schon innerhalb eines Stacks die charakteristischen Werte einer starken Schwankung unterliegen. Ebenso wie beim Kennlinienvergleich (siehe Kapitel 4.8.2) ist der simulierte Wert für die Leistungsdichte in Abhängigkeit vom flächenspezifischen Widerstand besser als die gemessenen Werte. Der simulierte flächenspezifische Widerstand ist niedriger als der gemessene, und daraus resultierend ist die simulierte Leistungsdichte höher als die gemessene.



Abbildungung 32: Eigenschaftsdiagramm von Stacks mit LSCF-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht

In Abbildung 31 ist ein weiteres Eigenschaftsdiagramm gezeigt. In diesem Diagramm sind die gemessenen Werte und die Simulationswerte eines Stacks mit LSM-Kathode und ohne Chromabdampfsperrschicht aufgetragen. Es zeigt die Leistungsdichte über der offenen Zellspannung. Auch in diesem Diagramm ist der Simulationswert der Leistungsdichte leicht höher als die meisten Messwerte. Der Simulationswert für die offene Zellspannung liegt jedoch eher im unteren Bereich der Messwerte. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben ist die offene Zellspannung stark vom Partialdruck des Wasserdampfs abhängig. In Abbildung 31 wurde ein unbefeuchtetes Brenngas eingesetzt. Der Wasserdampfanteil ist daher abhängig von der Zusammensetzung der Flaschengase und von Leckagen. Wie gut zu erkennen ist, kann der Wert für den Wasserdampfpartialdruck und somit für die offene Zellspannung stark schwanken. Dennoch kann der Simulationswert als gute Abschätzung der realen Stackparameter herangezogen werden.

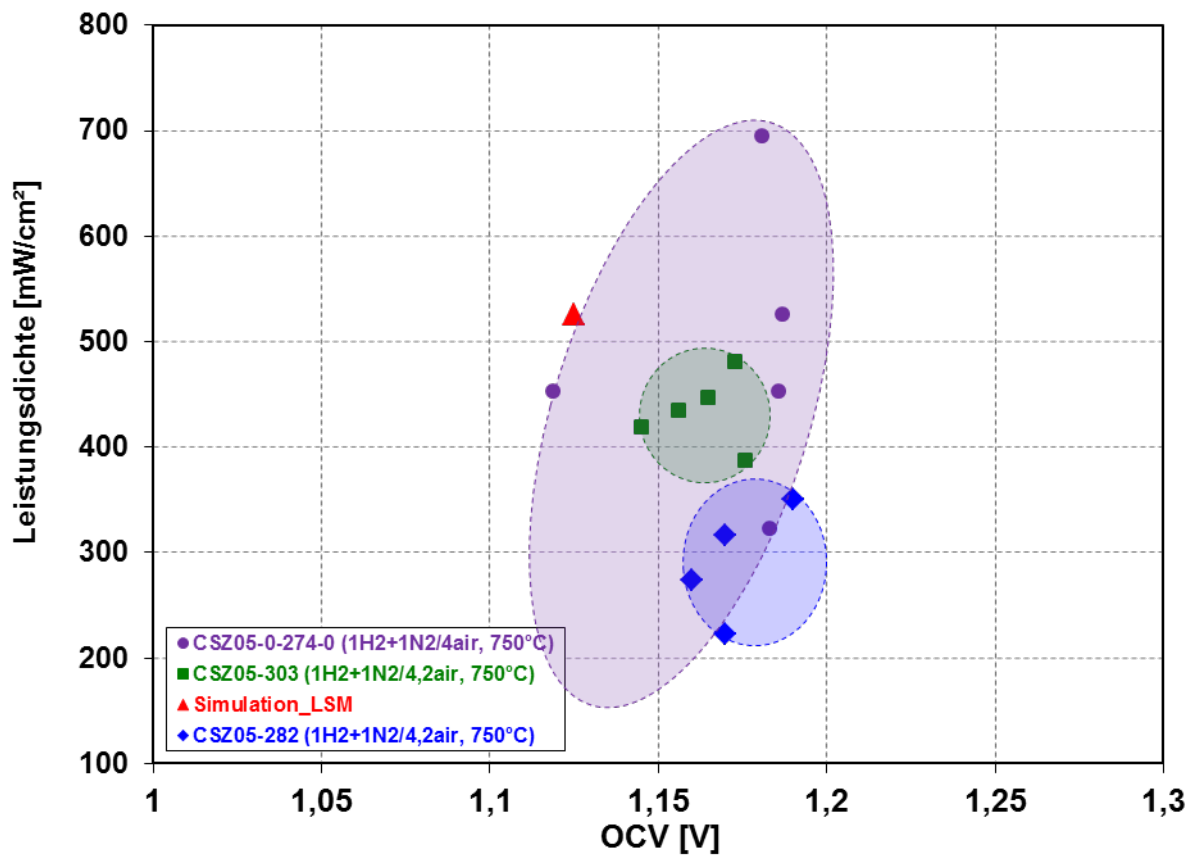


Abbildung 33: Eigenschaftsdiagramm von Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampf-sperrschicht

5 Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Masterarbeit war die Erstellung eines Simulationsmodells zur theoretischen Berechnung des Verhaltens eines SOFC-Brennstoffzellenstacks in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. Das Simulationsmodell wurde in der Programmierungsumgebung Matlab erstellt. Das Programm ermöglicht sowohl die Berechnung des Verhaltens einzelner Betriebspunkte als auch die Berechnung vollständiger U-i-Kennlinien.

Der Nutzer kann die Betriebsbedingungen über eine Eingabemaske eingeben. Dabei können physikalische Parameter wie Temperatur, Gasfluss der Brenn- und Oxidgase und Stromstärke eingegeben werden. Im Simulationsmodell ist der Betrieb mit einer Stickstoff-Wasserstoffmischung als Brenngas und der Betrieb mit Reformatgasen berücksichtigt. Zusätzlich können stackspezifische Parameter wie Zellfläche und Anzahl der Ebenen eingegeben werden. Über die vorgegebenen Betriebsbedingungen und die Spannung berechnet das Programm die Einzelwiderstände (ohmscher Widerstand, Kathodenpolarisationswiderstand, Anodenpolarisationswiderstand und Gaskonzentrationswiderstand). Unter Strombelastung werden zusätzlich die Aktivierungsüberspannung sowie die anodische und kathodische Konzentrationsüberspannung ermittelt.

Bei der Berechnung der Widerstände hat der Nutzer die Möglichkeit auf die variablen Parameter in den zugrundeliegenden Formeln zurückzugreifen. Für die Berechnung des ohmschen Widerstands wird ein Schichtmodell genutzt, das die Leitfähigkeiten, Porositäten und Schichtdicken der einzelnen Materialien, aus denen die Zelle aufgebaut ist, berücksichtigt. Die Porositäten, Schichtdicken und Materialien können über eine aktive Tabelle eingegeben und geändert werden. Der Anoden- und Kathodenpolarisationswiderstand ebenso wie der Gaskonzentrationswiderstand werden über eine hinterlegte Formel berechnet.

Die Berechnung der Überspannung erfolgt über hinterlegte Formeln in Abhängigkeit von der vorgegebenen Stromstärke. Bei der Simulation einer Stromdichte-Spannungskennlinie wird die Erwärmung des Stacks durch die Belastung berücksichtigt. Im Simulationsmodell ist ebenfalls eine Berechnung der offenen Zellspannung hinterlegt, die zur Ermittlung der Stromdichte-Spannungskennlinien nötig ist.

Neben dem Programm zur theoretischen Berechnung des Verhaltens von SOFC-Brennstoffzellenstacks wurde auch eine Datenbasis aus Messwerten eingepflegt. Dieser liegen elektrochemische Impedanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Gas-

flüssen zugrunde. Die Messungen wurden bei SOFC-Shortstacks mit unterschiedlichen Kathodenmaterialien aufgenommen. Werden über die Eingabemaske Betriebsbedingungen gewählt, zu denen auch Messungen existieren, nimmt das Simulationsprogramm automatisch einen graphischen Vergleich vor.

Das Simulationsmodell wurde mithilfe vorhandener Messungen validiert. Dabei wurde ein Vergleich der Widerstände bei unterschiedlichen Temperaturen und Gasflüssen vorgenommen. Die Implementierung der Widerstände konnte validiert werden, die Ergebnisse stimmen gut mit den Messergebnissen überein. Nach dem Vergleich der Widerstände wurde ein Vergleich von Stromdichte-Spannungskennlinien vorgenommen. Auch hier konnten die Ergebnisse des Experiments mithilfe der Simulation nachgestellt werden. Die simulierte Kennlinie zeigt dabei ein leicht besseres Verhalten als die gemessene Kennlinie. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im Simulationsmodell ein idealer Stack ohne Leckagen angenommen wird. Des Weiteren ist die Degradation der Stacks während der Betriebszeit im Modell nicht berücksichtigt.

Um die Simulationsergebnisse in einem größeren Zusammenhang zu sehen, wurden sie in Eigenschaftsdiagrammen den Messwerten gegenüber gestellt. Auch innerhalb der Eigenschaftsdiagramme wurde eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messergebnissen ermittelt. Die Implementierung des Simulationsmodells kann somit als erfolgreich angesehen werden.

6 Ausblick

In dieser Masterarbeit wurde erfolgreich ein Simulationsmodell implementiert. Dieses Simulationsmodell schließt auch eine Datenbasis ein, die zum jetzigen Zeitpunkt ausschließlich Messungen mit Wasserstoff und Stickstoff als Brenngase enthält. Interessant wäre es zum tieferen Verständnis des Betriebsverhaltens von SOFC-Brennstoffzellen weitere Messergebnisse in die Datenbasis zu implementieren.

Für die Simulation des Betriebs mit Reformaten muss neben der Oxidationsreaktion noch die Wassergas-Shift-Reaktion berücksichtigt werden. Der Einfluss dieser Wassergas-Shift-Reaktion auf das Betriebsverhalten und den Widerstand müsste dafür eingehender untersucht werden. Messungen von Stromdichte-Spannungskennlinien könnten ebenfalls in die Datenbasis aufgenommen werden. Durch die Aufnahme von Stromdichte-Spannungskennlinien in die Datenbasis, könnte ein automatisierter Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Kennlinien erfolgen. In einem weiteren Schritt könnte zusätzlich die Einbeziehung von Kennfeldmessungen überlegt werden.

Noch weiter ausgebaut werden könnte das Simulationsmodell, indem auch das Degradationsverhalten einbezogen wird. Im Verlauf des Betriebs verringert sich die Leistung von Stacks deutlich und der flächenspezifische Widerstand nimmt zu. Dieses Degradationsverhalten und die Degradationsrate würden eine genauere Untersuchung lohnen. Im Unterschied zum Betrieb mit Wasserstoff und Stickstoff kann es beim Betrieb mit Reformaten zu Rußablagerungen im SOFC-Brennstoffzellenstack kommen. Ein Vergleich im Langzeitversuch kann Auskunft darüber geben, wie stark die Degradation von den Betriebsgasen abhängig ist.

Wie in der Arbeit beschrieben ist das Wachsen einer Oxidschicht relevant für den Anstieg des ohmschen Widerstandes während des Betriebs. Daher ist die Ermittlung eines zeitlichen Verlaufs dieses Wachstums in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen eine gute Möglichkeit, um das Degradationsverhalten besser zu verstehen.

Ein weiterer Aspekt, der im Simulationsmodell derzeit noch nicht berücksichtigt ist, ist der Unterschied des Leistungsverhaltens von Mittel- und Randebenen. Für die Implementierung dieser Unterschiede sind Messungen der herrschenden Temperaturen während der Belastung in den einzelnen Ebenen erforderlich.

Das Simulationsprogramm selbst könnte weiterentwickelt werden, indem automatisch das Verhalten des Stacks in einem Kennfeld berechnet wird. Dazu würden die Betriebstempera-

tur und die Brenngasmenge in einem vorgegebenen Rahmen variiert. Charakteristische Größen des Stackbetriebs würden dann automatisch in einer Übersichtsgrafik ausgegeben und mit vorhandenen Kennfeldern verglichen.

Generell wäre es interessant neben Messungen im Betrieb auch weitere materialspezifische Nachuntersuchungen der Zellen im Anschluss an den Betrieb durchzuführen. Bisher wurden am DLR bereits erfolgreich Nachuntersuchungen mit der Stereolupe, dem Rasterelektronenmikroskop und mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt. Interessant wäre die Untersuchung der Materialien von Stacks verschiedener Bauart. Dabei könnte insbesondere auch der Einfluss des Betriebs mit Reformaten auf die Materialien untersucht werden.

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Appleby, A. J., Foulkes, F.R.:
Fuel Cell Handbook. New York : van Nostrand Reinhold, 1889.

- [2] Lang, M.:
Entwicklung und Charakterisierung von vakuumgespritzten ZrO_2/Ni -Anoden für oxidkeramische Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC). Stuttgart : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), 1999.

- [3] Franco, T.:
Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen. Stuttgart : s.n., 2009.

- [4] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. Electrode Materials. [Online] University of Cambridge, 2012. [Zitat vom: 7. Februar 2013.]

- [5] Hamann, C. H., Vielstich, W.:
Elektrochemie. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

- [6] Bossel, U. G.:
Facts & Figures, Film Report on SOFC Data. Schweiz : Swiss Federal Office of Energy, Operating Agent Task II, 1992.

- [7] Etsell, T. H., Flengas, S. N.:
The Electrical Properties of Solide Oxide Electrolytes. [Hrsg.] Chemical Reviews. 1970. Bd. 70, S. 339-376.

- [8] Ivers-Tiffée, E.:
Werkstoffe für die Energie- und Umwelttechnik. Karlsruhe : Vorlesungsskript, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), 1998.

- [9] Schießl, M.:
Entwicklung einer keramischen Kathode für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC). s.l. : Dissertation an der Universität Erlangen, 1993.

-
- [10] ThyssenKrupp VDM.:
Werkstoffdatenblatt Nr. 4146. Werdohl : ThyssenKrupp, Ausgabe Januar 2010.
- [11] ThyssenKrupp VDM.:
Crofer 22H, Material Data Sheet No 4050. Werdohl : ThyssenKrupp, Juni 2010.
- [12] Carrette, L., Friedrich K. A., Stimming, U.:
Fuel Cells - Fundamentals and Applications. s.l. : Fuel Cells, 2001. Bd. No. 1.
- [13] Minh, N. Q., Takahashi, T.:
Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Amsterdam : Elsevier, 1995.
- [14] Kurzweil, P.:
Brennstoffzellentechnik. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlag / GWV
Fachverlag GmbH, 2003.
- [15] Jülich, Forschungszentrum:
From Basic Principles to Complete Systems. Jülich : IEF-3 Report 2007, Schriften
des Forschungszentrums Jülich Reihe Energietechnik, Vol. 70, 2007.
- [16] Anderson, U. A., Tietz, F.:
Interconnects. Oxford : Elsevier, 2003.
- [17] Kornely, M.:
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren
(MIC) des SOFC-Stacks. Karlsruhe : Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [18] Tomaszewski, A.:
Untersuchungen zur Langzeitstabilität eines oxidkeramischen Hochtemperatur-
Brennstoffzellen-Stacks (SOFC) für mobile und stationäre Anwendungen.
Magdeburg : s.n., 2012.
- [19] Kiefer, T.:
Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-
Brennstoffzellen. Bochum : Forschungszentrum Jülich GmbH, 2007. Bd. 3.

-
- [20] CeramTec:
CeramCell ASC-LSCF. Marktredwitz : CeramTec, 2009.
- [21] CeramTec:
CeramCell ASC-LSM. Marktredwitz : CeramTec, 2009.
- [22] Fa. Zahner Elektrik GmbH & Co.KG:
IM6/6ex Manual, Handbuch der Impedanzmessanlage IM6. Kronach : Fa. ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG, 2007.
- [23] Haar, K., Gallagher, J. S., Kell, G. S.:
NBS/NRC Wasserdampfataeln. Berlin : Springer, 1998.
- [24] NASA Thermo Build:
[Online] NASA, Glenn Research Center, 6. April 2006. [Zitat vom: 26. September 2012.] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>.
- [25] Goodwin, D. G.:
Proceedings of Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI. Electrochemical Society. 2003, Bd. 14.
- [26] Willich, C., Westner, C., Henke, M., Leucht, F., Kallo, J., Friedrich, K. A.:
Pressurized Solid Oxide Fuel Cells with Reformate als Fuel. Journal of The Electrochemical Society. 2012, Bd. 159.
- [27] Hoffmann, M.:
417_Zielbeschreibung_TK_Leistung_AP?_Kennfeldvergleich_Modellreformat_MH_20130225. s.l. : ElringKlinger, 2013.
- [28] Rechenauer, C.:
Dreidimensionale Mathematische Modellierung dess Stationären und Instationären Verhaltens Oxidkeramischer Hochtemperaturbrennstoffzellen. Jülich : Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieverfahrenstechnik, 1995.
- [29] Sawata, A., Tsuneyoshi, K., Mizusaki, J., Tagawa, H.:
Oxygen Chemical Potential Profile in a Solid Oxide Fuel Cell and Simulation of Electrochemical Performance. Yokohama : Solid State Ionics, 1990.

-
- [30] Geyer, J. et. al.:
Investigations into the kinetics of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a solid oxide fuel cell.
Aachen : 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 1997.
- [31] Poling, B. E., Prausnitz, J. M.:
The Properties of Liquids and Gases. New York : McGraw-Hill, 2000.
- [32] Todd, B., Young, J. B.:
Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. Cambridge : Elsevier, 2002.
- [33] Yoon, K. J., Gopalan, S., Pal, U. B.:
Analysis of Electrochemical Performance of SOFCs Using Polarization Modeling and Impedance Measurements. Journal of the Electrochemical Society. 2008, Bd. 156.
- [34] Janardhanan, V. M.:
CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. Science Direct. 2006.
- [35] Bessler, W. G., Gewies, S., Willich, C., Schiller, G., Friedrich, K. A.:
Spatial Distribution of Electrochemical Performance in a Segmented SOFC: A Combined Modeling and Experimental Study. Fuel Cells. 2009.
- [36] Zhu, H., Kee, R. J., Janardhanan, V. M., Deutschmann, O., Goodwin, D. G.:
Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society. 2005, Bd. 152.
- [37] Freundt, P.:
Temperaturregelung Stack. Dettingen/Erms : ElringKlinger, 2012. Präsentation auf Workshop zur Temperaturregelung in Stacks vom 21.11.2012.
- [38] Lang, M., Westner, C.:
Untersuchung des Randebeneneffekts von SOFC Shortstacks. Stuttgart : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2009.

-
- [39] He, X., Antonelli, D.:
Synthesen und Anwendungen von Übergangsmetallhaltigen mesoporösen Molekularsieben. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [40] Gewies, S.:
Modellgestützte Interpretation der elektrochemischen Charakteristik von Festoxid-Brennstoffzellen mit Ni/YSZ-Cermetanoden. Heidelberg : Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [41] Schlehuber, D.:
Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke. Aachen : Schriften des Forschungszentrums Jülich , 2010.
- [42] Leone, P., Santarelli, M., Asinari, P., Calì, M., Borchellini, R.:
Experimental investigations of the microscopic features and polarization limiting factors of planar SOFCs with LSM and LSCF cathodes. Turin : Elsevier, 2007.
- [43] Rüger, B.:
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolytbrennstoffzelle. Karlsruhe : Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe, 2009.
- [44] Stehlík, K.:
Zur Degradation oxidkeramischen Brennstoffzellen . München : Technische Universität München, 2009.
- [45] Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Yan, H., Li, W.:
Promoting effect of YSZ on the electrochemical performance of YSZ+LSM composite electrodes. Dalian : Elsevier, 1998.
- [46] Qu, W., Jian, L., Hill, J. M., Ivey, D. G.:
Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases As Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects. s.l. : Journal of Power Sources, 2006.
- [47] Tai, L.-W., Nasrallah, M. M., Anderson, H. U., Sparlin, D. M., Sehlin, S. R.:
Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃. Part1 The System La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}FeyO₃. s.l. : Elsevier, 1994.

-
- [48] Kwon, O. H., Choi, G. M.:
Electrical conductivity of thick film YSZ. Pohang : Elsevier, 2006.
- [49] Haynes, W. M.:
CRC Handbook of Chemistry and Physics. s.l. : Taylor & Francis, 2012.
- [50] ThyssenKrupp VDM.:
Crofer 22 APU. s.l. : ThyssenKrupp VDM, 2010. Werkstoffdatenblatt Nr 4146.
- [51] ThyssenKrupp VDM.:
Crofer 22 H. s.l. : Thyssen Krupp VDM, 2010. Material Data Sheet No. 4050.
- [52] Fan, B., Yan, J., Yan, X.:
The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} as SOFC cathode material. China : Elsevier, 2011.
- [53] Lai, B.-K., Johnson, A. C., Xiong H., Ramanathan, S.:
Ultra-thin nanocrystalline lanthanum strontium cobalt ferrite (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}) films synthesis by RF-sputtering and temperature-dependent conductivity studies. Großbritannien : Elsevier, 2008.
- [54] Fuller, E. N., Schettler, P. D., Giddings, J. C.:
A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. s.l. : Industrial and Engineering Chemistry, 1966. Bd. Vol. 58 No. 5.
- [55] Morales-Rodríguez, A., Bravo-Léon, A., Domínguez, A., López-Esteban, S., Moya, J. S., Jiménez-Melendo, M.:
High-temperature mechanical properties of zirconia/nickel composites. Madrid : Elsevier, 2003.
- [56] Zhou, Q., Wei, W. C. J., Guo, Y., Jia, D.:
LaSrMnCoO_{5+d} as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Tianjin : Elsevier, 2012.
- [57] Leonide, A.:
SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy. Karlsruhe : Karlsruher Institut für Technologie, 2010.

-
- [58] Prof. Dr. Hamann, C. H., Prof. Dr. Vielstich, W.:
Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie. Weinheim :
Verlag Chemie, 1987.
- [59] Atkins, P. W., de Paula, J.:
Physikalische Chemie. Oxford : Wiley VHC, 2006.
- [60] Spitzl, S.:
Charakterisierung von oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzellenstacks
(SOFC) für mobile und stationäre Anwendungen. Stuttgart : s.n., 2011.
- [61] Geieregger, R.:
Charakterisierung von oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks
(SOFC) für mobile Anwendung. Stuttgart : s.n., 2010.
- [62] Schneider, J.:
Charakterisierung von oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks
(SOFC) für mobile Anwendungen. Stuttgart : s.n., 2011.
- [63] Westner, C., Lang, M., Geieregger, R.:
Autopsiebericht_CSZ05-3-150-1_DLR. Stuttgart : s.n., 2010.
- [64] Venskutonis, A., Glatz, W., Kunschert, G.:
P/M Processing of ODS- and FeCr-based alloys for Solid Oxide Fuel Cell
Applications. Reutte : Plansee AG.
- [65] Yi, J. Y., Choi, G. M.:
Phase characterization and electrical conductivity $\text{LaSr}(\text{GaMg})_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system.
Pohang : Elsevier, 2002.
- [66] Endler-Schuck, C.:
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-
Brennstoffzellen (SOFCs). Karlsruhe : Karlsruher Institut für Technologie, Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik, 2010.

-
- [67] Choi, J. J., Oh, S.-H., Noh, H.-S., Kim, H.-R., Son, J.-W., Choi, D. J.-H. J. Ryu, Hahn, B.-D., Yoon, W.-H., Lee, H.-W.:
Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition. Seoul : Elsevier, 2010.
- [68] Scheffler, M.:
Werkstoffe: Eigenschaften und Anwendungen [Vorlesungsskript]. Magdeburg : Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Lehrstuhl Werkstofftechnik, 2011.
- [69] Schmidt, V. M.:
Elektrochemische Verfahrenstechnik. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [70] Bossel, U.:
Final Report on SOFC Data, Facts and Figures. Bern : The IEA Programme of R, D&D on Advanced Fuel Cells, 1992.
- [71] Armstrong, E. N., Duncan, K. L., Oh, D. J., Weaver, J. F., Wachsmann, E. D.:
Determination of Surface Exchange Coefficients of LSM, LSCF, YSZ, GDC Constituent Materials in Composite SOFC Cathodes. Journal of Electrochemical Society. 2011, Bd. 158.
- [72] Benson, S. J.:
Ph.D. Thesis. London : Imperial College, 1999.
- [73] Fontana, S., Amendola, R., Chevalier, S., Piccardo, P., Caboche, G., Viviani, M., Molins, R., Sennour, M.:
Metalic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. Bourgogne : Elsevier, 2007.
- [74] Minh, N. Q., Takahashi, T.:
Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. s.l. : Elsevier, 1995.

A. Implementierte Messergebnisse

A.1 Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode und Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas:

Temperatur	Gaszusammensetzung		Anzahl Messwerte		Strombelastung
650 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
700 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1	✓	1A, 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 35A
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O				
750 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
800 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		

A.2 Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas:

Temperatur	Gaszusammensetzung		Anzahl Messwerte		Strombelastung
650 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	3	✓	1A, 5A, 10A, 15A
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	2		
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1	✓	1A, 5A, 10A
700 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O				
750 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	3	✓	1A, 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 35A
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1	✓	1A, 5A, 10A
800 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	3	✓	1A, 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 35A
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	2		
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1	✓	1A, 5A, 10A

A.3 Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSCF-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht ohne Brenngasbefeuchtung:

Temperatur	Gaszusammensetzung		Anzahl Messwerte		Strombelastung
750 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	3		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O				

A.4 Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht mit befeuchtetem Brenngas:

Temperatur	Gaszusammensetzung		Anzahl Messwerte		Strombelastung
650 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
700 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
750 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	3	✓	1A, 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 35A
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O				
800 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		

A.5 Vorhandene Messergebnisse aus Impedanzmessungen bei Stacks mit LSM-Kathode ohne Chromabdampfsperrschicht ohne Brenngasbefeuchtung:

Temperatur	Gaszusammensetzung		Anzahl Messwerte		Strombelastung
750 °C	1 H ₂ + 1 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,5 H ₂ + 0,5 N ₂ + 3% H ₂ O				
	0,25 H ₂ + 0,25 N ₂ + 3% H ₂ O	✓	1		
	0,15 H ₂ + 0,15 N ₂ + 3% H ₂ O				

B. Leitfähigkeiten der Werkstoffe für das Schichtmodell

Leitfähigkeiten [S/m]							
	Material	600 °C	650 °C	700°C	750 °C	800 °C	Quelle
Blech	Crofer 22	9,52E5				8,7E5	(10)
	Crofer H	9,7E5	9,53E5	9,35E5	9,27E5	9,06E5	(11)
Oxidschicht	Cr ₂ O ₂			2		3	(19), (46)
CGO-Schicht						2000	(19)
Kathode	LSCF	2,55E5		2,6E5		2,6E5	(47)
	LSM			1,257E5		1,256E5	(6)
Elektrolyt	YSZ	20,189		18,268		8,208	(48)
Anode	NiO+YSZ			2,994E5		3,027E5	(6)
	Nickel	2,95E6	2,76E5	2,6E6	2,45E5	2,32E6	(49)

C. Simulationsergebnisse

Vergleich des ohmschen Widerstands bei einem Stack mit LSM-Kathode ohne Chromab-
dampfsperrschicht. Die Berechnung wurde mit einer Oxidschichtedicke von $2\text{E-}5$ m durchge-
führt:

	650°C	700°C	750°C
gemessen [Ohm*cm ²]	0,404	0,331	0,172
berechnet [Ohm*cm ²]	0,319	0,241	0,195

D. Programmcode des Hauptprogramms

```
function Widerstaende

clear all;
close all;
clc;

%Programmierungskonstanten
global val2;
global Kennlinie;

%physikalische Konstanten
global T;
global p;
global R;
global F;
global T_abs;
global Strom_vec_KL;
global R_konz_A_KL;
global R_konz_K_KL;
global R_Akt_KL;

%Gasflüsse und Stoffmengenanteile
global flux_H2_mol;
global flux0_H2_mol;
global x_O2;
global x0_O2;
global x0_H2O;
global FU;

%Test
global flux_H2;
global flux_N2;
global flux_H2O;

%Übernahmewerte aus GUI
global Strom;
global Zellflaeche;
global Ebenen;

%Werte für den ohmschen Widerstand
global Leitf_Crofer;
global Leitf_Crofer_H;
global Leitf_Ni;
global Leitf_Spinell;
global Leitf_Abdampfsperr;
global Leitf_LSM;
global Leitf_LSCF;
global Leitf_YSZ;
global Leitf_Cerm;
global Schichtwiderstand;

global Por_Crofer;
global Por_Crofer_H;
global Por_Spinell;
global Por_Abdampfsperr;
global Por_LSM_Kontaktpaste;
global Por_LSM_Kathodenstromsammeler;
```

```
global Por_LSM_Funktionsschicht;
global Por_LSCF;
global Por_YSZ;
global Por_Anodenfunktionsschicht;
global Por_Anodensubstrat;
global Por_Nipaste;
global Por_Ninetz;

global Leitf_Crofer_korr;
global Leitf_Crofer_H_korr;
global Leitf_Spinell_korr;
global Leitf_Abdampfsperr_korr;
global Leitf_LSM_Kontaktpaste_korr;
global Leitf_LSM_Kathodenstromsammeler_korr;
global Leitf_LSM_Funktionsschicht_korr;
global Leitf_LSCF_korr;
global Leitf_YSZ_korr;
global Leitf_Anodenfunktionsschicht_korr;
global Leitf_Anodensubstrat_korr;
global Leitf_Nipaste_korr;
global Leitf_Ninetz_korr;

global S_Crofer;
global S_Crofer_H;
global S_Spinell;
global S_Abdampfsperr;
global S_LSM_Kontaktpaste;
global S_LSM_Kathodenstromsammeler;
global S_LSM_Funktionsschicht;
global S_LSCF;
global S_YSZ;
global S_Anodenfunktionsschicht;
global S_Anodensubstrat;
global S_Nipaste;
global S_Ninetz;

global A_Crofer;
global A_Crofer_H;
global A_Spinell;
global A_Abdampfsperr;
global A_LSM_Kontaktpaste;
global A_LSM_Kathodenstromsammeler;
global A_LSM_Funktionsschicht;
global A_LSCF;
global A_YSZ;
global A_Anodenfunktionsschicht;
global A_Anodensubstrat;
global A_Nipaste;
global A_Ninetz;

global R_Crofer;
global R_Crofer_H;
global R_Spinell;
global R_Abdampfsperr;
global R_LSM_Kontaktpaste;
global R_LSM_Kathodenstromsammeler;
global R_LSM_Funktionsschicht;
global R_LSCF;
global R_YSZ;
global R_Anodenfunktionsschicht;
global R_Anodensubstrat;
global R_Nipaste;
```

```
global R_Ninetz;

%Werte für den Anodenpolarisationswiderstand
global kA;
global mA;
global EAktA;
global Rp_A;

%Werte für den Kathodenpolarisationswiderstand
global kK;
global mK;
global EAktK;
global Rp_K;

%Werte für den Gaskonzentrationswiderstand
global dT;
global D;
global Rp_GC;

%Werte für die Kennlinie
global A_eta;
global A_R;
global Spannung_KL;
global Strom_x;
global Widerstand_KL;
global Schichtwiderstand_KL1;

f=figure('Position',[400 400 1000 300]);

hp=uipanel('Parent',f,'Title','Betriebsparameter','FontSize',12,'Background
Color','white','Position',[0 0 0.35 1]);

    hstat0=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 240 180
20],'FontSize',10,'BackgroundColor','white','String','Brenngasflüsse');

    hstat1=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 220 60
20],'String','H2');
    hstat2=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 200 60
20],'String','N2');
    hstat3=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 180 60
20],'String','CO');
    hstat23=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 160 60
20],'String','CO2');
    hstat4=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 140 60
20],'String','CH4');
    hstat5=icontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 120 60
20],'String','H2O');

    hEdit1 = uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 220 60
20],'String','1');
    hEdit2 = uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 200 60
20],'String','1');
    hEdit3 = uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 180 60
20],'String','0');
    hEdit30=icontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 160 60 20],
'String','0');
    hEdit100=icontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 140 60
20],'String','0');
    hEdit4=icontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 120 60 20],
'String','0.03');
```

```
hstat6=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 220 60
20],'String','l/min');
hstat7=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 200 60
20],'String','l/min');
hstat8=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 180 60
20],'String','l/min');
hstat9=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 160 60
20],'String','l/min');
hstat10=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 140 60
20],'String','l/min');
hstat22=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 120 60
20],'String','l/min');

hstat11=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[200 240 120
20],'FontSize',10,'BackgroundColor','white','String','Temperatur');
hstat12=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[260 220 60
20],'String','°C');

hEdit5=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[200 220 60
20],'String','750');

hstat13=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 80 180
20],'FontSize',10,'BackgroundColor','white','String','Oxidgasflüsse');
hstat14=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[0 60 60
20],'String','Luft');
hstat15=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[120 60 60
20],'String','l/min');

hEdit6=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[60 60 60
20],'String','4.2');

hstat20=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','BackgroundColor','white','FontSize',10,'Position',[200 80 120 20],'String','Strom');
hstat21=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[260 60 60
20],'String','A');

hEdit9=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[200 60 60
20],'String','0');

hp2=uipanel('Parent',f,'Title','Stackparameter','FontSize',12,'BackgroundCo
lor',[1 0.9 1],'Position',[0.65 0 0.35 1]);

hstat16=uicontrol('Parent',hp2,'Style','text','Position',[0 240 120
20],'FontSize',10,'BackgroundColor',[1 0.9 1],'String','Zellfläche');
hstat17=uicontrol('Parent',hp2,'Style','text','Position',[60 220 60
20],'String','cm²');

hEdit7=uicontrol('Parent',hp2,'Style','edit','Position',[0 220 60
20],'String','84');

hstat18=uicontrol('Parent',hp2,'Style','text','Position',[0 180 120
20],'FontSize',10,'BackgroundColor',[1 0.9 1],'String','Anzahl Ebenen');
hstat19=uicontrol('Parent',hp2,'Style','text','Position',[60 160 60
20]);

hEdit8=uicontrol('Parent',hp2,'Style','edit','Position',[0 160 60
20],'String','1');
```

```
hEdit9=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[370 20 60
20],'String','0');
uic10=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[500 20 60
20],'String','400');

hstat26=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[500
20 120 60],'BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);

hstat27=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[370
20 120 60],'BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);

hpush=uicontrol('Parent',f,'Style','pushbutton','String','Übernehmen','Posi
tion',[450 200 100 30],'Callback',@callback_ueb);

hstat20=uicontrol('Parent',f,'Style','text','Position',[450 120 100
20],'FontSize',10,'BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8],'String','Kennlinie');

hcheck=uicontrol('Parent',f,'Style','checkbox','Position',[490 100 15
15],'Callback',@call_check);

Kennlinie=0;

function call_check(hObject, eventdata, handles)

    if (get(hObject,'Value') == get(hObject,'Max'))
        Kennlinie=1;

hstatKL=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','BackgroundColor','white','Fon
tSize',10,'Position',[200 40 120 60]);

hstat22=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[370
40 120 20],'String','i_Start','BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);
hstat23=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[430 20
60 20],'String','mA/cm²');

hEdit9=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[370 20
60 20],'String','0');
uic10=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[500 20
60 20],'String','400');

hstat24=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[500
40 120 20],'String','i_End','BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);
hstat25=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[550 20
60 20],'String','mA/cm²');

end

if (get(hObject,'Value') == get(hObject,'Min'))

hstat20=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','BackgroundColor','white','Fon
tSize',10,'Position',[200 80 120 20],'String','Strom');
hstat21=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','Position',[260 60
60 20],'String','A');
```

```
        hEdit_KL1=uicontrol('Parent',hp,'Style','edit','Position',[200
60 60 20],'String','0');

hstat26=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[500
20 120 60],'BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);

hstat27=uicontrol('Parent',hp,'Style','text','FontSize',10,'Position',[370
20 120 60],'BackgroundColor',[0.8 0.8 0.8]);

    end

end

function callback_ueb(o,e)

    %Liest werte aus dem GUI aus und belegt die Werte
    T = str2double(get(hEdit5, 'String'));

    flux_H2=str2double(get(hEdit1,'String'));
    flux_N2=str2double(get(hEdit2,'String'));
    flux_CO=str2double(get(hEdit3,'String'));
    flux_CO2=str2double(get(hEdit30,'String'));
    flux_CH4=str2double(get(hEdit100,'String'));
    flux_H2O=str2double(get(hEdit4,'String'));

    flux_Luft=str2double(get(hEdit6,'String'));

    if Kennlinie==0;
        Strom=str2double(get(hEdit9,'String'));
    end

    if Kennlinie==1;
        Strom=0;
        Strom_Anf=str2double(get(hEdit9,'String'));
        Strom_End=str2double(get(uic10,'String'));
        %erzeugt einen Vektor mit Einträgen von Strom_Anf bis Strom_End
        %mit Abstand 1
        Strom_vec_KL=[Strom_Anf:Strom_End];
        %nimmt nur jedes 20. Element aus Strom_vec
        Strom_vec=Strom_vec_KL(1:20:end);

    end

    Zellflaeche=str2double(get(hEdit7,'String'));

    Ebenen=str2double(get(hEdit8,'String'));

    %Initialisierung Programmierungskonstanten
    val2=1;

    %Initialisierung physikalische Konstanten
    F=96485.337;      %C/mol
    R=8.314;          %J/mol*K
    p=101325;         %Pa
```

```

T_abs=T+273.15; %K

%Umrechnung der Gasflüsse von der Einheit l/min in die Einheit
mol/s
%Brenngas
flux_H2_mol=flux_H2/(60*22.4);
flux_N2_mol=flux_N2/(60*22.4);
flux_CO_mol=flux_CO/(60*22.4);
flux_CO2_mol=flux_CO2/(60*22.4);
flux_CH4_mol=flux_CH4/(60*22.4);
flux_H2O_mol=flux_H2O/(60*22.4);

flux_BG_mol=flux_H2_mol+flux_N2_mol+flux_CO_mol+flux_CO2_mol+flux_CH4_mol+.
..
    flux_H2O_mol;

%Oxidgas
flux_Luft_mol=flux_Luft/(60*22.4);

%Berechnung der Brennstoffausnutzung
FU=Strom*Ebenen/(F*(2*flux_H2_mol+2*flux_CO_mol+8*flux_CH4_mol));

%Berechnung der Stoffmengenanteile
%Brenngas
x_H2=flux_H2_mol/flux_BG_mol;
x_N2=flux_N2_mol/flux_BG_mol;
x_CO=flux_CO_mol/flux_BG_mol;
x_CO2=flux_CO2_mol/flux_BG_mol;
x_CH4=flux_CH4_mol/flux_BG_mol;
x_H2O=flux_H2O_mol/flux_BG_mol;

flux0_H2_mol=flux_H2_mol-(FU*flux_H2/100);
flux0_H2O_mol=flux_H2O_mol+(flux_H2_mol-flux0_H2_mol);

x0_H2=flux0_H2_mol/flux_BG_mol;
x0_H2O=flux0_H2O_mol/flux_BG_mol;

%Oxidgas
x_O2=0.21;
x_N2=0.78;
x_andere=0.01;

x0_O2=x_O2;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Berechnung der OCV, Berechnung nur möglich für reine Brenngase
(nur H2
%oder nur CO), andere Werte aus Denis oder Cantera?

if(flux_CO==0 && flux_CO2==0 && flux_CH4==0)
    if(flux_H2O==0)
        flux_H2O=0.006;
    end
    E0_rev=8E-11*T^3-2E-7*T^2-0.0001*T+1.1586;
    OCV=E0_rev-R*T_abs/(2*F)*log(x_H2O/(x_H2*x_O2^0.5));
end

if(flux_H2O==0 && flux_H2==0 && flux_CH4==0)
    E0_rev=2E-22*T^3-3E-19*T^2-0.0005*T+1.2635;

```

```
OCV=E0_rev-R*T_abs/(2*F)*log(x_CO2/(x_CO*x_O2^0.5));
end

%Für Reformate: OCV noch einprogrammieren

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Polynome zur Berechnung der Schichtwiderstände

%Blech Crofer22 APU
Leitf_Crofer=0.57337*T^2-1214.89130*T+1474521.739;
%Blech Crofer H
Leitf_Crofer_H=0.28831*T^2-665.2987*T+1263589.95238;
%Nickel
Leitf_Ni=2.66234*T^2-6843.07359*T+6089523.80952;
%Oxidschicht
Leitf_Spinell=0.01*T-5;
%Chromabdampfsperrschicht
Leitf_Abdampfsperr=2000;
%LSM
Leitf_LSM=-0.00525*T^2+9.875*T+8227.5;
%LSCF
Leitf_LSCF=-0.0089285714*T^2+15.6785714*T+19357.1428571433;
%YSZ
Leitf_YSZ=0.0000006572*T^3-0.0015134*T^2+1.0953683333*T-233.7912;
%Nickel Zirkonia Cermet
Leitf_Cerm=-0.012*T^2+21.42*T+20823;

%Initialisierung Porositäten
Por_Crofer=0;
Por_Crofer_H=0;
Por_Spinell=0;
Por_Abdampfsperr=0;
Por_LSM_Kontaktpaste=50;
Por_LSM_Kathodenstromsammler=43;
Por_LSM_Funktionsschicht=40;
Por_LSCF=20;
Por_YSZ=3;
Por_Anodenfunktionsschicht=33;
Por_Anodensubstrat=33;
Por_Nipaste=0;
Por_Ninetz=0;

%Initialisierung der korrigierten Leitfähigkeiten
Leitf_Crofer_korr=Leitf_Crofer*(1-Por_Crofer/(2*100))/(1-
Por_Crofer/100)^2;
Leitf_Crofer_H_korr=Leitf_Crofer_H*(1-Por_Crofer_H/(2*100))/(1-
Por_Crofer_H/100)^2;
Leitf_Spinell_korr=Leitf_Spinell*(1-Por_Spinell/(2*100))/(1-
Por_Spinell/100)^2;
Leitf_Abdampfsperr_korr=Leitf_Abdampfsperr*(1-
Por_Abdampfsperr/(2*100))/(1-Por_Abdampfsperr/100)^2;
Leitf_LSM_Kontaktpaste_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Kontaktpaste/(2*100))/(1-Por_LSM_Kontaktpaste/100)^2;
Leitf_LSM_Kathodenstromsammler_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Kathodenstromsammler/(2*100))/(1-
Por_LSM_Kathodenstromsammler/100)^2;
Leitf_LSM_Funktionsschicht_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Funktionsschicht/(2*100))/(1-Por_LSM_Funktionsschicht/100)^2;
```


Programmcode des Hauptprogramms

```
Leitf_LSCF_korr=Leitf_LSCF*(1-Por_LSCF/(2*100))/(1-Por_LSCF/100)^2;
Leitf_YSZ_korr=Leitf_YSZ*(1-Por_YSZ/(2*100))/(1-Por_YSZ/100)^2;
Leitf_Anodenfunktionsschicht_korr=Leitf_Cerm*(1-
Por_Anodenfunktionsschicht/(2*100))/(1-Por_Anodenfunktionsschicht/100)^2;
Leitf_Anodensubstrat_korr=Leitf_Cerm*(1-
Por_Anodensubstrat/(2*100))/(1-Por_Anodenfunktionsschicht/100)^2;
Leitf_Nipaste_korr=Leitf_Ni*(1-Por_Nipaste/(2*100))/(1-
Por_Nipaste/100)^2;
Leitf_Ninetz_korr=Leitf_Ni*(1-Por_Ninetz/(2*100))/(1-
Por_Ninetz/100)^2;

%Initialisierung Schichtdicken
S_Crofer=0.00179;
S_Crofer_H=0.00179;
S_Spinell=0.000001;
S_Abdampfsperr=0.0000005;
S_LSM_Kontaktpaste=0.00000456;
S_LSM_Kathodenstromsammler=0.00006;
S_LSM_Funktionsschicht=0.00001;
S_LSCF=0.00003;
S_YSZ=0.00001;
S_Anodenfunktionsschicht=0.00001;
S_Anodensubstrat=0.0004;
S_Nipaste=0.000025;
S_Ninetz=0.00038;

%Initialisierung Fläche
A_Crofer=0.00214;
A_Crofer_H=0.00214;
A_Spinell=0.00357;
A_Abdampfsperr=0.00357;
A_LSM_Kontaktpaste=0.00357;
A_LSM_Kathodenstromsammler=0.0084;
A_LSM_Funktionsschicht=0.0084;
A_LSCF=0.0084;
A_YSZ=0.0084;
A_Anodenfunktionsschicht=0.0084;
A_Anodensubstrat=0.0084;
A_Nipaste=0.0084;
A_Ninetz=0.0084;

%Initialisierung Schichtwiderstände
R_Crofer=S_Crofer/(Leitf_Crofer_korr*A_Crofer);
R_Crofer_H=S_Crofer_H/(Leitf_Crofer_H_korr*A_Crofer_H);
R_Spinell=S_Spinell/(Leitf_Spinell_korr*A_Spinell);

R_Abdampfsperr=S_Abdampfsperr/(Leitf_Abdampfsperr_korr*A_Abdampfsperr);

R_LSM_Kontaktpaste=S_LSM_Kontaktpaste/(Leitf_LSM_Kontaktpaste_korr*A_LSM_Ko
ntaktpaste);

R_LSM_Kathodenstromsammler=S_LSM_Kathodenstromsammler/(Leitf_LSM_Kathodenst
romsammler_korr*A_LSM_Kathodenstromsammler);

R_LSM_Funktionsschicht=S_LSM_Funktionsschicht/(Leitf_LSM_Funktionsschicht_k
orr*A_LSM_Funktionsschicht);
R_LSCF=S_LSCF/(Leitf_LSCF_korr*A_LSCF);
R_YSZ=S_YSZ/(Leitf_YSZ_korr*A_YSZ);

R_Anodenfunktionsschicht=S_Anodenfunktionsschicht/(Leitf_Anodenfunktionssch
icht_korr*A_Anodenfunktionsschicht);
```

Programmcode des Hauptprogramms

```
R_Anodensubstrat=S_Anodensubstrat/(Leitf_Anodensubstrat_korr*A_Anodensubstrat);
R_Nipaste=S_Nipaste/(Leitf_Nipaste_korr*A_Nipaste);
R_Ninetz=S_Ninetz/(Leitf_Ninetz_korr*A_Ninetz);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Initialisierung der Werte für den Anodenpolarisationswiderstand
kA=2100000000; %A/m²
mA=0.25; %-
EAktA=110000; %J/mol

%Initialisierung Anodenpolarisationswiderstand bei OCV
if Kennlinie==0

Rp_A=R*T_abs/(2*F)/kA*(flux_H2_mol/flux0_H2_mol)^mA*exp(EAktA/(R*T_abs))*10000;

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Initialisierung der Werte für den Kathodenpolarisationswiderstand
kK=150000000000; %A/m²
mK=0.25; %-
EAktK=160000; %J/mol

% Initialisierung Kathodenpolarisationswiderstand bei OCV
if Kennlinie==0
Rp_K=R*T_abs/(4*F)/kK*(x_O2/x0_O2)^mK*exp(EAktK/(R*T_abs))*10000;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Initialisierung der Werte für den Gaskonzentrationswiderstand
dT=0.05; %m
% m²/s nach Wilke&Lee, siehe Excelsheet "Diffusionskoeffizient
%H2-H2O"
D=0.00005*T_abs^1.668/10000;

% Initialisierung Gaskonzentrationswiderstand bei OCV
if Kennlinie==0
Rp_GC=(R*T_abs/(2*F))^2*dT/(D*p*x0_H2O*(1-x0_H2O))*10000;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Initialisierung Widerstände
if Kennlinie==0
Schichtwider-
stand=R_Crofer+R_Spinell+R_LSCF+R_YSZ+R_Anodenfunktionsschicht+R_Ninetz;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Widerstände und Überspannungen für die Kennlinie:
if Kennlinie==1
%Schleife läuft von 0; Endwert ist die Anzahl der Einträge aus
%Strom_vec
for k=0:length(Strom_vec)
```

```
%Temperaturverlauf während der Kennlinie in Abhängigkeit
%vom Strom (siehe Excelsheet "Temperaturverlauf")
j=k*100*2;
k_x=k*20*10000; %Umrechnung in A/m²;
k_KL=k*20/1000*Zellflaeche; %Umrechnung in A
T_KL=0.0257*k_KL^2-0.0567*k_KL+T;
T_KL_abs=T_KL+273.15;

k_Strom=k*20/1000; %Umrechnung in A/cm²

%Initialisierung des ohmschen Widerstands für
%Default-Einstellungen

%Blech Crofer22 APU
Leitf_Crofer=0.57337*T_KL^2-1214.89130*T_KL+1474521.739;
%Blech Crofer H
Leitf_Crofer_H=0.28831*T_KL^2-665.2987*T_KL+1263589.95238;
%Nickel
Leitf_Ni=2.66234*T_KL^2-6843.07359*T_KL+6089523.80952;
%Oxidschicht
Leitf_Spinell=0.01*T_KL-5;
%Chromabdampfsperrschicht
Leitf_Abdampfsperr=2000;%0.084994;
%LSM
Leitf_LSM=-0.00525*T_KL^2+9.875*T_KL+8227.5;
%LSCF
Leitf_LSCF=-
0.0089285714*T_KL^2+15.6785714*T_KL+19357.1428571433;
%YSZ
Leitf_YSZ=0.0000006572*T_KL^3-
0.0015134*T_KL^2+1.0953683333*T_KL-233.7912;
%Nickel Zirkonia Cermet
Leitf_Cerm=-0.012*T^2+21.42*T_KL+20823;

%Initialisierung der korrigierten Leitfähigkeiten
Leitf_Crofer_korr=Leitf_Crofer*(1-Por_Crofer/(2*100))/(1-
Por_Crofer/100)^2;
Leitf_Crofer_H_korr=Leitf_Crofer_H*(1-
Por_Crofer_H/(2*100))/(1-Por_Crofer_H/100)^2;
Leitf_Spinell_korr=Leitf_Spinell*(1-
Por_Spinell/(2*100))/(1-Por_Spinell/100)^2;
Leitf_Abdampfsperr_korr=Leitf_Abdampfsperr*(1-
Por_Abdampfsperr/(2*100))/(1-Por_Abdampfsperr/100)^2;
Leitf_LSM_Kontaktpaste_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Kontaktpaste/(2*100))/(1-Por_LSM_Kontaktpaste/100)^2;
Leitf_LSM_Kathodenstromsammler_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Kathodenstromsammler/(2*100))/(1-
Por_LSM_Kathodenstromsammler/100)^2;
Leitf_LSM_Funktionsschicht_korr=Leitf_LSM*(1-
Por_LSM_Funktionsschicht/(2*100))/(1-Por_LSM_Funktionsschicht/100)^2;
Leitf_LSCF_korr=Leitf_LSCF*(1-Por_LSCF/(2*100))/(1-
Por_LSCF/100)^2;
Leitf_YSZ_korr=Leitf_YSZ*(1-Por_YSZ/(2*100))/(1-
Por_YSZ/100)^2;
Leitf_Anodenfunktionsschicht_korr=Leitf_Cerm*(1-
Por_Anodenfunktionsschicht/(2*100))/(1-Por_Anodenfunktionsschicht/100)^2;
Leitf_Anodensubstrat_korr=Leitf_Cerm*(1-
Por_Anodensubstrat/(2*100))/(1-Por_Anodenfunktionsschicht/100)^2;
Leitf_Nipaste_korr=Leitf_Ni*(1-Por_Nipaste/(2*100))/(1-
Por_Nipaste/100)^2;
```

Programmcode des Hauptprogramms

```
Leitf_Ninetz_korr=Leitf_Ni*(1-Por_Ninetz/(2*100))/(1-
Por_Ninetz/100)^2;

R_Crofer=S_Crofer/(Leitf_Crofer_korr*A_Crofer);
R_Crofer_H=S_Crofer_H/(Leitf_Crofer_H_korr*A_Crofer_H);
R_Spinell=S_Spinell/(Leitf_Spinell_korr*A_Spinell);

R_Abdampfsperr=S_Abdampfsperr/(Leitf_Abdampfsperr_korr*A_Abdampfsperr);

R_LSM_Kontaktpaste=S_LSM_Kontaktpaste/(Leitf_LSM_Kontaktpaste_korr*A_LSM_Ko
ntaktpaste);

R_LSM_Kathodenstromsammler=S_LSM_Kathodenstromsammler/(Leitf_LSM_Kathodenst
romsammler_korr*A_LSM_Kathodenstromsammler);

R_LSM_Funktionsschicht=S_LSM_Funktionsschicht/(Leitf_LSM_Funktionsschicht_k
orr*A_LSM_Funktionsschicht);
R_LSCF=S_LSCF/(Leitf_LSCF_korr*A_LSCF);
R_YSZ=S_YSZ/(Leitf_YSZ_korr*A_YSZ);

R_Anodenfunktionsschicht=S_Anodenfunktionsschicht/(Leitf_Anodenfunktionssch
icht_korr*A_Anodenfunktionsschicht);

R_Anodensubstrat=S_Anodensubstrat/(Leitf_Anodensubstrat_korr*A_Anodensubstr
at);

R_Nipaste=S_Nipaste/(Leitf_Nipaste_korr*A_Nipaste);
R_Ninetz=S_Ninetz/(Leitf_Ninetz_korr*A_Ninetz);

%in Ohm
Schichtwider-
stand_KL=R_Crofer+R_Spinell+R_LSCF+R_YSZ+R_Anodenfunktionsschicht+R_Anodens
ubstrat+R_Ninetz+R_Abdampfsperr;
test=k_KL*Schichtwiderstand_KL;

%Formel für die Überspannungen und Widerstände entnommen
aus
%Yoon, Journal of the Electrochemical Society 156 (3)
%B311-B317 (2009)

i0_akt=0.28; %in A/cm², noch nicht T-abhängig
%Aktivierungsüberspannung:

eta_Akt=R*T_KL_abs/F*log(0.5*((k_Strom/i0_akt)+sqrt((k_Strom/i0_akt)^2+4)))
;

%Aktivierungswiderstand (flächenspezifisch)
R_Akt=R*T_KL_abs/F*1/sqrt(k_Strom^2+4*i0_akt^2);

i_as=5.77; %in A/cm²
%Konzentrationsüberspannung an der Anode
eta_konz_A=-R*T_KL_abs/(2*F)*log(1-
k_Strom/i_as)+R*T_KL_abs/(2*F)*log(1+x0_H2*k_Strom/(x0_H2O*i_as));
%Konzentrationswiderstand an der Anode (flächenspezifisch)
R_konz_A=R*T_KL_abs/(2*F)*(1/i_as/(1-
k_Strom/i_as)+x0_H2/x0_H2O*1/i_as/(1+x0_H2/x0_H2O*k_Strom/i_as));

i_cs=5.42; %in A/cm²
%Konzentrationsüberspannung an der Kathode
%eta_konz_K=-R*T_KL_abs/(4*F)*log(1-k_Strom/i_cs);
i00=1.58182E10;
```

```

E_Akt=1.3553E5;
x=j/i00*exp(E_Akt/R/T_abs);
eta_konz_K=R*T_abs/F*asinh(x);
%Konzentrationswiderstand an der Kathode
%(flächenspezifisch)
R_konz_K=R*T_KL_abs/(4*F)*1/(i_cs*(1-k_Strom/i_cs));

eta_Akt_mat(k+1,:)=eta_konz_K]
y1(k+1,:)=eta_Akt]
y2(k+1,:)=eta_konz_A]
y3(k+1,:)=eta_konz_K]
A_eta(k+1,:)=eta_Akt eta_konz_A eta_konz_K];
A_R(k+1,:)=R_Akt R_konz_A R_konz_K Schichtwiderstand_KL];
R_konz_A_KL(k+1,:)=R_konz_A/Zellflaeche*1000];
R_konz_K_KL(k+1,:)=R_konz_K/Zellflaeche*1000];
R_Akt_KL(k+1,:)=R_Akt/Zellflaeche*1000];
Schichtwiderstand_KLl(k+1,:)=Schichtwiderstand_KL*1000];
Wider-
stand_KL(k+1,:)=R_Akt+R_konz_A+R_konz_K+Schichtwiderstand_KL];
Spannung_KL(k+1,:)=OCV-eta_Akt-eta_konz_A-eta_konz_K-
test];%-Schichtwiderstand_KL*k_Strom];
Leistungsdichte(k+1,:)=Spannung_KL(k+1,:)*k_Strom;
Stack_Spannung_KL(k+1,:)=Ebenen*Spannung_KL(k+1,:);
Leistungsdichte_Stack(k+1,:)=Ebenen*Leistungsdichte(k+1,:);
Strom_x(k+1,:)=k*20]

end

end

%Funktionsaufruf
close(f);
Abfrage

end

end

```